

**WECHSELWIRKUNG VON AMMONIAK MIT  
NI (110)- UND  $\text{FENi}_3$  (110)-OBERFLÄCHEN**

**MICHAEL HÜTTINGER**





Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41554612\\_0001](https://archive.org/details/IA41554612_0001)





Wechselwirkung von Ammoniak mit  
Ni (110)- und FeNi<sub>3</sub> (110)-Oberflächen

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades

des

Fachbereichs Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt von

Michael Hüttinger

aus Ingolstadt

am 10.06.1986

Berichterstatter: 1. Prof. Dr. J. Küppers  
2. Prof. Dr. G. Ertl

Tag der mündlichen Prüfung: 25.07.1986

Herstellung: Hieronymus Buchreproduktions GmbH, München

Die vorgelegte Arbeit wurde in der Zeit von November 1980 bis Mai 1986 am physikalisch-chemischen Institut der Ludwig-Maximilians-Universität München unter der Leitung von Prof. Dr. J. Küppers durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. J. Küppers danke ich für die interessante Themenstellung, für das entgegengebrachte Interesse am Fortgang der Arbeit, sowie für wertvolle Diskussionen.

Mein Dank gilt ferner allen Mitarbeitern unserer Gruppe für die gezeigte Hilfsbereitschaft. Herrn Kurt Wagemann schulde ich besonderen Dank für die kritische Diskussion einiger Ergebnisse.

## INHALTSVERZEICHNIS

|                                                                          | Seite |
|--------------------------------------------------------------------------|-------|
| 1. Einleitung                                                            | 1     |
| 2. Untersuchungsmethoden                                                 | 7     |
| 2.1. Oberflächenempfindlichkeit der Untersuchungsmethoden                | 7     |
| 2.2. Leed                                                                | 8     |
| 2.3. Auger-Elektronenspektroskopie                                       | 13    |
| 2.4. Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)                           | 17    |
| 2.5. Messung der Austrittsarbeit                                         | 26    |
| 3. Experimenteller Aufbau                                                | 29    |
| 3.1. Das UHV System                                                      | 29    |
| 3.2. Probenhalterung und Heizung                                         | 31    |
| 3.3. Probenpräparation                                                   | 31    |
| 4. Wechselwirkung von $\text{NH}_3$ mit einer Ni (110)-Oberfläche        | 33    |
| 4.1. Ergebnisse in der Literatur für $\text{NH}_3$ Adsorption auf Nickel | 33    |

|          |                                                                                                      |    |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.2.     | Wasserstoffadsorption auf einer Ni (110)-Oberfläche                                                  | 34 |
| 4.3.     | NH <sub>3</sub> auf einer Ni (110)-Oberfläche bei Temperaturen unterhalb 300 K                       | 38 |
| 4.3.1.   | Thermische Desorptionsspektren                                                                       | 38 |
| 4.3.2.   | Auger-Elektronenspektroskopie                                                                        | 41 |
| 4.3.3.   | Änderung der Austrittsarbeit                                                                         | 46 |
| 4.3.4.   | Leed Beobachtungen                                                                                   | 54 |
| 4.3.5.   | Zusammenfassung und Vergleich                                                                        | 54 |
| 4.4.     | NH <sub>3</sub> Adsorption und Zerfall auf einer Ni (110)-Oberfläche bei Temperaturen oberhalb 300 K | 57 |
| 4.4.1.   | Auger Untersuchungen                                                                                 | 57 |
| 4.4.2.   | Thermische Desorptionsspektren                                                                       | 59 |
| 4.4.2.1. | Desorptionssignale nach NH <sub>3</sub> Zugaben im Temperaturbereich von 300 bis 350 K               | 59 |
| 4.4.2.2. | Desorptionssignale nach NH <sub>3</sub> Zugaben oberhalb Temperaturen von 350 K                      | 63 |
| 4.4.2.3. | Abschätzung der Wassermenge aus dem NH <sub>x,ad</sub> (x = 1, 2) Zerfall                            | 67 |
| 4.4.3.   | Messung der Austrittsarbeit                                                                          | 68 |
| 4.4.4.   | Leed Untersuchungen                                                                                  | 71 |
| 4.4.5.   | Reaktionsschema des NH <sub>3</sub> Zerfalles                                                        | 73 |
| 4.4.6.   | Abschätzung der Geschwindigkeitskonstanten                                                           | 76 |

|                                                                                                                                        | Seite |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 4.4.7. Vergleich des $\text{NH}_3$ Zerfalles auf einer Ni (110)-Oberfläche mit bekannten Zerfallsreaktionen auf Einkristalloberflächen | 95    |
| 4.4.8. Stickstoffdesorption von einer Ni (110)-Oberfläche                                                                              | 99    |
| 4.4.8.1. Die Form und Lage der Desorptionsspektren                                                                                     | 99    |
| 4.4.8.2. Abschätzung der Aktivierungsenergie und der Ordnung der Desorption                                                            | 107   |
| 4.4.8.3. Vergleich mit ähnlichen Desorptionsspektren                                                                                   | 111   |
| 4.4.8.4. Abschätzung der Wechselwirkungsenergie der adsorbierten Stickstoffatome                                                       | 113   |
| 4.4.8.5. Simulation der Spektren nach dem Modell von Golze und Grunze                                                                  | 121   |
| 4.4.8.6. Simulation der Spektren nach dem Modell von King                                                                              | 125   |
| 4.4.8.7. Vergleich der Desorptionsmodelle                                                                                              | 129   |
| 4.4.8.8. Vergleich der Desorption des Stickstoffes von Eisen und Nickel                                                                | 133   |
| 4.5. $\text{NH}_3$ Adsorption und Zerfall auf mit Sauerstoff vorbelegten Ni (110)-Oberflächen                                          | 140   |

|                                                                                                   | Seite |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 4.5.1. Präparation der Probe                                                                      | 140   |
| 4.5.2. Charakterisierung der vorbelegten Ni (110)-Oberflächen                                     | 143   |
| 4.5.3. Einfluß der vorbelegten Sauerstoffmenge auf den $\text{NH}_3$ Zerfall                      | 145   |
| 4.5.4. Leed Untersuchungen                                                                        | 148   |
| 4.5.5. Stickstoffdesorption von sauerstoffbedeckten Ni (110)-Oberflächen                          | 150   |
| 4.5.6. Der $\text{NH}_3$ Zerfall auf einer mit 0,18 ML Sauerstoff vorbelegten Ni (110)-Oberfläche | 154   |
| 5. Wechselwirkung von $\text{NH}_3$ mit einer $\text{FeNi}_3$ (110)-Oberfläche                    | 160   |
| 5.1. Stöchiometrische Zusammensetzung und Struktur der Oberfläche                                 | 160   |
| 5.2. Wasserstoffadsorption auf einer $\text{FeNi}_3$ (110)-Oberfläche                             | 163   |
| 5.2.1. Thermische Desorptionsspektroskopie                                                        | 163   |
| 5.2.1.1. Desorptionszustände des Wasserstoffes                                                    | 163   |
| 5.2.1.2. Bedeckung und Haftkoeffizient                                                            | 165   |
| 5.2.1.3. Abschätzung der Aktivierungsenergie der Desorption                                       | 171   |
| 5.2.1.4. Vergleich zwischen den thermischen Desorptionsspektren des Wasser-                       | 174   |



|                                                                                                                            | Seite |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| stoffs von einer $\text{FeNi}_3$<br>(110)- und einer Ni<br>(110)-Oberfläche                                                |       |
| 5.2.2. Leed Beobachtungen                                                                                                  | 176   |
| 5.2.3. Änderung der Austrittsarbeit                                                                                        | 178   |
| 5.2.3.1. Zeitabhängige Messungen                                                                                           | 178   |
| 5.2.3.2. Temperaturabhängige Mes-<br>sungen                                                                                | 181   |
| 5.3. $\text{NH}_3$ auf einer $\text{FeNi}_3$ (110)-Oberfläche bei<br>Temperaturen unterhalb 295 K                          | 185   |
| 5.3.1. Thermische Desorptionsspektren                                                                                      | 185   |
| 5.3.2. Auger-Elektronenspektroskopie                                                                                       | 188   |
| 5.3.3. Änderung der Austrittsarbeit                                                                                        | 191   |
| 5.4. $\text{NH}_3$ Adsorption und Zerfall auf einer $\text{FeNi}_3$<br>(110) Oberfläche bei Temperaturen oberhalb<br>295 K | 202   |
| 5.4.1. Auger Untersuchungen                                                                                                | 202   |
| 5.4.2. Thermische Desorptionsspektren                                                                                      | 204   |
| 5.4.3. Änderung der Austrittsarbeit                                                                                        | 209   |
| 5.4.4. Leed Untersuchungen                                                                                                 | 213   |
| 5.4.5. Reaktionsschema des $\text{NH}_3$ Zerfalls<br>und Abschätzung der Geschwindig-<br>keitskonstanten                   | 214   |
| 5.4.6. Stickstoffdesorption von einer<br>$\text{FeNi}_3$ (110)-Oberfläche                                                  | 229   |
| 5.4.6.1. Die Form und Lage der<br>Desorptionsspektren                                                                      | 229   |

|                                                                                                            | Seite |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 5.4.6.2. Abschätzung der Aktivierungsenergie und der Ordnung der Desorption                                | 234   |
| 5.4.6.3. Abschätzung der Wechselwirkungsenergie der adsorbierten Stickstoffatome                           | 236   |
| 5.4.6.4. Simulation der Desorptionsspektren                                                                | 239   |
| 5.4.6.5. Vergleich der Desorptionsmodelle                                                                  | 242   |
| 5.4.7. Anreicherung von Nickel an der Oberfläche durch Stickstoff                                          | 244   |
| 5.5. $\text{NH}_3$ Adsorption und Zerfall auf mit Sauerstoff vorbelegten $\text{FeNi}_3$ (110)-Oberflächen | 257   |
| 5.5.1. Präparation und Charakterisierung der vorbelegten Oberflächen                                       | 257   |
| 5.5.2. Adsorption und Zerfall von $\text{NH}_3$ auf vorbelegten Oberflächen                                | 267   |
| 6. Zusammenfassung                                                                                         | 277   |
| 7. Literaturverzeichnis                                                                                    | 285   |

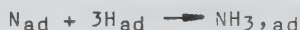
## 1. Einleitung

Die industrielle Ammoniaksynthese aus den Elementen an einem promotierten Eisenkatalysator wurde anfangs dieses Jahrhunderts von Haber, Bosch und Mittasch (1) entwickelt. 1913 ging die erste Hochdruckanlage in Betrieb. Seitdem wurden entscheidende Verbesserungen des Verfahrens im technischen Bereich erzielt (2), die Zusammensetzung des Katalysators blieb hingegen bis heute fast unverändert. Wie Mittasch bereits erkannte, eignet sich ein mit Aluminiumoxid und Kaliumoxid versetzter Eisenkatalysator wegen der hohen katalytischen Aktivität, der langen Lebensdauer und der Unempfindlichkeit gegenüber Katalysatorenengriffen am besten zur Synthese. Hergestellt werden die promotierten Eisenkatalysatoren aus  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - (Magnetit) Pulver, das mit geringen Zusätzen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{K}_2\text{O}$ , neuerdings auch  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{MgO}$  zusammengeschmolzen wird (3). Die Volumenkonzentration an K- bzw. Al-Atome beträgt nur etwa 0,35 % bzw. 2 %.

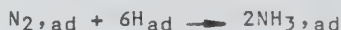
Die Elementarschritte dieser heterogen katalytischen Reaktion konnten erst nach Einführung oberflächenempfindlicher Meßmethoden geklärt werden. Der Vorteil dieser Methoden liegt darin, die Oberfläche des Katalysators und die Zwischenprodukte der Synthese direkt erfassen und charakterisieren zu können. Der Nachteil dieser Methoden, daß sie nur im Ultrahochvakuum eingesetzt werden können und nicht unter den tatsächlichen Reaktionsbedingungen, stellte sich für die Klärung des Mechanismus als unerheblich heraus.

In früheren Arbeiten (4, 5, 6, 7) konnte nur indirekt durch Adsorptions- und Isotopenaustauschmessungen auf die Oberfläche des Katalysators geschlossen werden. Den Mechanismus der Synthese versuchte man aus Geschwindigkeitsmessungen abzuleiten, z.B. in (8, 9, 10, 11). Bedenkt man die verschiedenen Elementarschritte einer heterogen katalytischen Reak-

tion, nämlich Adsorption der Reaktanden, Diffusion der adsorbierten Teilchen auf der Oberfläche, reaktive und nicht reaktive Wechselwirkung der adsorbierten Teilchen und schließlich Desorption des Produktes, so ist es verständlich, daß die Kinetik der Gesamtreaktion keinen eindeutigen Schluß auf die einzelnen Schritte zuläßt (12, 13). Insbesondere kann nicht unterschieden werden, ob die Synthese über einen atomaren Mechanismus



oder über einen molekularen Mechanismus



abläuft.

Eine Diskussion über den Mechanismus anhand von Ergebnissen, die durch Anwendung oberflächenempfindlicher Untersuchungsmethoden (z.B. XPS, (scanning) AES, UPS, Elektronenmikroskopie, HREELS, Leed, Austrittsarbeitsmessung und thermische Desorptionsspektroskopie) gewonnen wurden, findet sich in verschiedenen Übersichtsartikeln: (12, 14, 15, 16, 17, 18). XPS (19), scanning Auger und Elektronenmikroskopie (19, 20) bestätigten im wesentlichen die Zusammensetzung der Katalysatoroberfläche, die bereits Emmett und Brunauer (4, 5, 6) durch Adsorptions- und Isotopenaustauschmessungen und Topsøe et al. (21) durch Mößbauerspektroskopie erhielten.

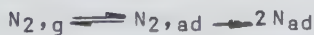
Die Promotoren sind deutlich an der Oberfläche angereichert. So betragen die Oberflächenkonzentrationen an Al bzw. K 6 bis 10 % bzw. 6 bis 20 % von der Gesamtzahl der Atome. Wird der Katalysator den Reaktionsbedingungen der Synthese ausgesetzt, so reduziert das  $\text{N}_2/\text{H}_2$  Gasgemisch  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  zu Fe. Während der Reduktion erhöht sich der Eisengehalt der Oberfläche um mehr als den Faktor 3, die Oberflächenkonzentration der Promotoren bleibt fast unverändert. Das metal-

lische  $\alpha$  -Eisen ist nach der Reduktion über die ganze Oberfläche verteilt und bis zu 70 % mit einer Monoschicht von Kalium und Sauerstoff bedeckt.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist ebenfalls über die ganze Oberfläche verteilt, formt aber auch größere Kristalle aus. Bereits in den früheren Untersuchungen konnte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Strukturpromotor erkannt werden. Durch  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird bei der Reduktion die Ausbildung größerer Fe Kristalle verhindert, wodurch eine große Oberfläche des Katalysators erreicht wird.  $\text{K}_2\text{O}$  hingegen vergrößert die Oberfläche nicht, sondern erhöht die spezifische Aktivität von Eisen.

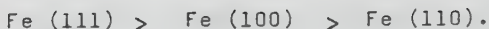
Wegen der Oberflächenzusammensetzung des realen Katalysators wurde versucht, die Syntheseschritte auf definierten Einkristallobereflächen des Eisens zu verfolgen.

Oberflächenempfindliche Untersuchungsmethoden (22) an einer (111) Fe-Oberfläche im Ultrahochvakuum, die vorher den Reaktionsbedingungen der  $\text{NH}_3$  Synthese ausgesetzt worden war, wiesen nach, daß die dissoziative Adsorption des Stickstoffs der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der  $\text{NH}_3$  Synthese ist. Wenn die Reaktion zwischen adsorbierten Wasserstoff und Stickstoff nämlich über  $\text{N}_{2,\text{ad}}$  und nicht über  $\text{N}_{\text{ad}}$  erfolgte, wäre nämlich Sättigung der Oberfläche mit  $\text{N}_{\text{ad}}$  und keine Abhängigkeit der  $\text{N}_{\text{ad}}$  Konzentration vom Wasserstoffdruck zu erwarten.

Untersuchungen der Stickstoffadsorption auf Fe (111)-, (100)-, (110)-Oberflächen zeigten die Strukturempfindlichkeit der  $\text{NH}_3$  Synthese (23, 24) und die Wirkung des Kaliums als Promotor auf (25, 26). Dissoziative Stickstoffadsorption erfolgt über molekular adsorbierten Stickstoff als "precursor".



Der Haftkoeffizient für die dissoziative Adsorption beträgt zwischen  $10^{-6}$  und  $10^{-8}$  und nimmt in folgender Reihenfolge ab:



Die Aktivierungsenergie für die dissoziative Adsorption hängt von den Adsorptionsenergien von  $\text{N}_{2,\text{ad}}$  und  $\text{N}_{\text{ad}}$  ab. Kalium auf der Oberfläche erhöht nun die Elektronendichte, wodurch eine stärkere Rückbindung zwischen Fe und  $\text{N}_{2,\text{ad}}$  möglich wird. Durch die Erhöhung der Adsorptionsenergie von  $\text{N}_{2,\text{ad}}$  sinkt die Aktivierungsenergie der dissoziativen Stickstoffadsorption ab und der Haftkoeffizient für die dissoziative Stickstoffadsorption nimmt zu. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der  $\text{NH}_3$  Synthese wird also durch Kalium beschleunigt.

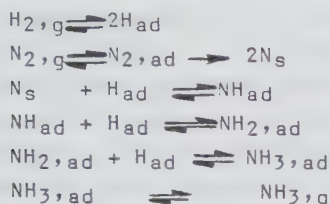
Leed Beobachtungen ließen den Schluß zu, daß der dissoziativ adsorbierte Stickstoff als "Oberflächennitrid"  $\text{N}_s$  beschrieben werden kann. So stimmt z.B. die Adsorbatstruktur des Stickstoffs auf Fe (100) mit der (002) Fläche des  $\text{Fe}_4\text{N}$  Volumennitrids überein (23).

Neben  $\text{H}_{\text{ad}}$ , das bereits bei tiefen Adsorptionstemperaturen bei der Wasserstoffadsorption entsteht (27) und  $\text{N}_s$  konnten noch weitere Zwischenprodukte der  $\text{NH}_3$  Synthese auf Einkristalloberflächen von Eisen erfaßt werden. Natürlich konnten diese Oberflächenspezies im Ultrahochvakuum nur bei der Rückreaktion, d.h. bei dem Zerfall von  $\text{NH}_3$  auf den Oberflächen nachgewiesen werden, der wegen der mikroskopischen Reversibilität über dieselben Stufen wie die Synthese erfolgt.

Durch Isotopenaustausch- und UPS-Untersuchungen wurde gefolgert, daß zwischen 160 und 320 K neben  $\text{NH}_{3,\text{ad}}$  auch  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  auf Fe (111) vorliegt (28, 29). Auf Fe (110) konnte hingegen durch UPS- (30) und SIMS-Messungen (31)  $\text{NH}_{\text{ad}}$  nach  $\text{NH}_3$  Angebot bei 340 K nachgewiesen werden.

Weiterer Zerfall der Zwischenprodukte führt zu  $\text{N}_s$ . Oberhalb 720 K setzt Stickstoffdesorption ein. Anhand dieser Ergebnisse in Untersuchungen zur  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  Adsorption und zum Zer-

fall des  $\text{NH}_3$  konnte der Mechanismus der  $\text{NH}_3$  Synthese an Eisen erkannt werden:



In der vorliegenden Arbeit wurde die Wechselwirkung von  $\text{NH}_3$  mit einer Ni (110)- und mit einer  $\text{FeNi}_3$  (110)-Oberfläche untersucht. Nickel ist als schlechter Katalysator für die  $\text{NH}_3$  Synthese bekannt. So ist die katalytische Aktivität von Nickel nach Ergebnissen in (15) etwa zehnmal kleiner als von Eisen. Man nahm an, daß diese geringe Aktivität dadurch verursacht wird, daß  $\text{N}_2$  auf Nickel nicht dissoziativ adsorbiert. Grunze et al. (32) fanden aber, daß Stickstoff auf Ni (110) dissoziativ adsorbieren kann. Die dissoziative Wasserstoffadsorption auf Ni (110) wurde von verschiedenen Autoren ausführlich untersucht, z.B. Penka (33). Zur Klärung der Frage, inwieweit die  $\text{NH}_3$  Synthese auf Nickel und auf Eisen vergleichbar sind, wurde in dieser Arbeit versucht, Zwischenprodukte des  $\text{NH}_3$  Zerfalles auf Ni (110) zu identifizieren, sowie die Geschwindigkeitskonstanten für deren Bildung und Zerfall abzuschätzen.

Da sich vor allem für die Kinetik des  $\text{NH}_3$  Zerfalles auf Ni (110) deutliche Unterschiede zu den Einkristalloberflächen des Eisens zeigten, wurde geprüft, inwieweit Eisen in einer  $\text{FeNi}_3$  (110)-Oberfläche den  $\text{NH}_3$  Zerfall fördert. Auch der Einfluß vorbelegten Sauerstoffes auf die Bildung der Zwischenprodukte wurde bei beiden Oberflächen untersucht.

Darüber hinaus ist bei einer Legierung von Interesse, ob die Wechselwirkung mit einem Adsorbat auf verschiedene Bindungen mit den einzelnen Atomen in der Oberfläche zurückgeführt



werden kann (individual surface atom approach). In früheren Überlegungen wurde eine einheitliche Bindung eines Adsorbats auf einer Legierungsoberfläche erwartet, da eine gemeinsame Bandstruktur der verschiedenen Atome angenommen wurde (electronic factor). Eine Diskussion dieser beiden Modelle ist in (34, 35, 36) zu finden. Heute gilt das erste Modell als richtig, so kann z.B. damit das Verhalten von CuNi Legierungen verstanden werden. Da sich aber Fe und Ni chemisch ähnlich sind, im Gegensatz zu Cu und Ni, ist zu erwarten, daß nicht immer individuelle Eigenschaften von Fe und Ni gegenüber einem Adsorbat nachgewiesen werden können. Falls aber das 1. Modell gilt, sollte die Anreicherung (34) von Ni oder Fe ein Hinweis sein, ob die Bindung einer Oberflächenspezies mit Ni oder mit Fe stärker ist.



## 2. Untersuchungsmethoden

### 2.1. Oberflächenempfindlichkeit der Untersuchungsmethoden

Folgende Untersuchungsmethoden standen in der vorliegenden Arbeit zur Verfügung:

Leed (Beugung langsamer Elektronen), Augerspektroskopie, Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS) und Messung der Austrittsarbeitsänderung  $\Delta\phi$ .

Mit ihnen soll die Metalloberfläche und der Zustand des Adsorbats charakterisiert werden. Bei TDS kann nur aus desorbierten Teilchen auf den Zustand des Adsorbatkomplexes geschlossen werden.  $\Delta\phi$  dagegen reagiert sehr empfindlich auf Menge und Bindungszustand des Adsorbats.

Bei Leed und Auger liefern Sekundärelektronen aus den oberen 2-3 Atomlagen Informationen über die Metalloberfläche und das Adsorbat.

Die Sekundärelektronen entstehen, wenn monoenergetische Elektronen auf die Metalloberfläche treffen. Nach ihrer Energie können sie in drei Bereiche aufgeteilt werden, siehe Abb. 2.1.

- a) Hier liegen die elastisch gestreuten Elektronen, auf den damit verknüpften Beugungseffekten beruht Leed.
- b) In diesem Bereich erscheinen die inelastisch gestreuten Elektronen

Einen Teil ihrer Anfangsenergie haben sie durch Anregung von Oberflächen-, Volumenplasmonen und Valenzelektronen verloren.

Daneben erscheinen hier Elektronen, die durch einen Augerprozeß erzeugt werden. Ihre Energie ist von der Energie des Primärstrahls unabhängig.

- c) Durch Mehrfachstreuprozesse können Primärelektronen ihre Energie weitgehend verlieren und somit in diesem niedri-

gen Teil der Energieskala auftreten. Dieser Energiebereich umfaßt den größten Teil der Sekundärelektronen. Auch Elektronen aus dem Valenzband, die durch Wechselwirkung mit den Primärelektronen angeregt werden, können in diesem Energiebereich erscheinen.

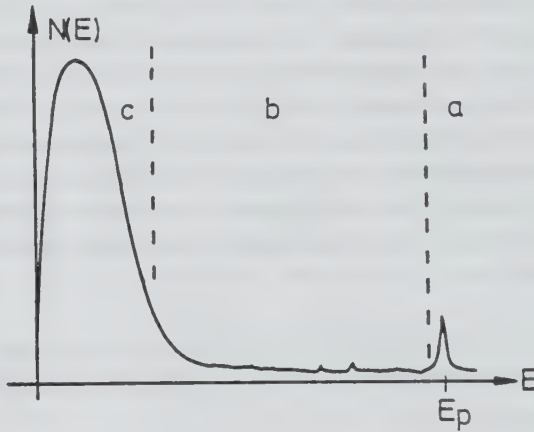


Abb. 2.1. Energieverteilung der Sekundärelektronen,  $E_p$  ist Primärenergie

## 2.2. Leed

Bei dieser Methode werden Winkelverteilung und Intensität der elastisch gestreuten Elektronen eines Primärelektronenstrahls von etwa 30 - 300 V untersucht.

Nach de Broglie kann den Elektronen eine Wellenlänge von

$$1. \quad \lambda = \left( \frac{150,4}{U} \right)^{\frac{1}{2}} [\text{\AA}]$$

zugeordnet werden. Bei den verwendeten Energien ist die Wellenlänge der Elektronen, etwa  $1 \text{ \AA}$ , in der Größenordnung der Abmessungen des Atomgitters, so daß Beugung möglich wird.

Die Lage der Beugungsreflexe läßt sich geometrisch herleiten. Aussagen über die Intensität der Reflexe sind bei Beugungen allgemein erst möglich, wenn die Eigenschaften der Streuzentren berücksichtigt werden, hier also die Struktur innerhalb der Einheitszelle. Bei Röntgen- und optischen Beugungen lassen sich die Intensitäten mit der kinematischen Theorie voraussagen. Für Elektronenbeugung stellt die kinematische Theorie nur eine Näherung dar, da sie Mehrfachstreuung der Elektronen und Streuung an unteren Atomlagen nicht berücksichtigt.

Die einfallende Welle soll durch den Wellenvektor

$$\vec{k}_0 = 2\pi/\lambda \cdot \vec{s}_0 \quad \text{beschrieben werden,}$$

die ausfallende Welle durch

$$\vec{k} = 2\pi/\lambda \cdot \vec{s} \quad \vec{s}_0 \text{ beziehungsweise } \vec{s}$$

ist ein Einheitsvektor in Richtung der ein- bzw. der ausfallenden Welle.

Die Elektronenquelle S und der Beobachter P sollen weit weg sein vom Atom O im Ursprung des Koordinatensystems. Somit kann die einfallende und ausfallende Welle als eben betrachtet werden. Ein beliebiges Atom j soll um R von O verschoben sein. Die Amplitude der ausfallenden Welle an j gestreut erscheint beim Beobachter P als

$$2. \quad \Psi_j = \Psi_0 \exp \left( i \frac{2\pi}{\lambda} \overline{\text{SOP}} \right) f_j(\vec{k}_0, \vec{k}) \exp \left( i (\vec{k} - \vec{k}_0) \vec{R}_j \right)$$

Der erste Term beschreibt die Welle durch 0,  $f_j$  gibt den Atomstreufaktor an, er ist von  $\vec{k}$  und  $\vec{k}_0$  abhängig. Der letzte Faktor berücksichtigt den Phasenunterschied der Welle  $\Psi_j$  gegenüber der an 0 gestreuten.

Die Amplitude der Gesamtwelle bei P ergibt sich aus Überlagerung aller ausfallenden Wellen. Die Intensität I erhält man aus dem Quadrat der Amplitude

$$3. \quad |A^2| = I \sim F^2 \times G^2$$

$G^2 = J$  ist die Interferenzfunktion, G der Gitterfaktor. Er entsteht aus der Aufsummierung der Phasenunterschiede aller j;

F = der Strukturfaktor, ist die Summe aller einzelnen Atomstreufaktoren.

Ersetzt man  $\vec{R}_j$  durch die Basisvektoren

$$\vec{R}_j = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2, \text{ wobei gilt}$$

$1 \leq n_1 \leq M_1$  ( $M_1$  ist Anzahl der Streuzentren in Richtung  $\vec{a}_1$ )

$1 \leq n_2 \leq M_2$  ( $M_2$  ist Anzahl der Streuzentren in Richtung  $\vec{a}_2$ )

so lautet die Interferenzfunktion J:

$$4. \quad J = G^2 = \frac{\sin^2 \left( \frac{1}{2} M_1 (\vec{k} - \vec{k}_0) \vec{a}_1 \right)}{\sin^2 \left( \frac{1}{2} (\vec{k} - \vec{k}_0) \vec{a}_1 \right)} \cdot \frac{\sin^2 \left( \frac{1}{2} M_2 (\vec{k} - \vec{k}_0) \vec{a}_2 \right)}{\sin^2 \left( \frac{1}{2} (\vec{k} - \vec{k}_0) \vec{a}_2 \right)}$$

Sie besitzt ihren größten Wert  $J = M_1^2 M_2^2$ , wenn die Laue-Bedingungen gelten:

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0) &= 2\pi h \\ \vec{a}_2 \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0) &= 2\pi k, \quad h \text{ und } k \text{ sind ganze Zahlen.}\end{aligned}$$

Dieses Ergebnis stimmt mit der geometrischen Herleitung überein. Die Laue-Bedingungen sind gerade dann erfüllt, wenn  $\Delta\vec{k} = (\vec{k} - \vec{k}_0)$  ein reziproker Gittervektor ist.

Das Beugungsbild entspricht also dem reziproken Gitter. Die Intensität der Reflexe ist durch  $F$  bestimmt, das von der Ladungsdichte an den Atomen, sowie deren Lage in der Einheitszelle abhängt.

Bilden adsorbierte Atome oder Moleküle auf der Oberfläche eine geordnete Adsorptionsschicht, so ergeben sich im Leedbild zusätzliche Beugungsreflexe. Aus deren Lage läßt sich Größe und Symmetrie des Adsorbatgitters bestimmen. Das Adsorbatgitter wird mit der Nomenklatur von Wood beschrieben. (37)

$$(P \times Q) R \propto$$

Werden  $P$  bzw.  $Q$  mit  $\vec{a}_1$  bzw.  $\vec{a}_2$  des Grundgitters multipliziert erhält man die Längen des neuen Gitters. Der Winkel bei  $R$  gibt die Drehung des Substratgitters gegenüber dem Grundgitter an. Schließen die Einheitsvektoren des Substrats- und die des Grundgitters verschiedene Winkel ein versagt diese Beschreibung. Zur Kennzeichnung der Struktur kann jetzt die Transformationsmatrix herangezogen werden, die die Einheitsvektoren des Grundgitters in die des Substratgitters überführt. (38)

In Abb. 2.2. ist die Meßanordnung für Leed zu sehen.

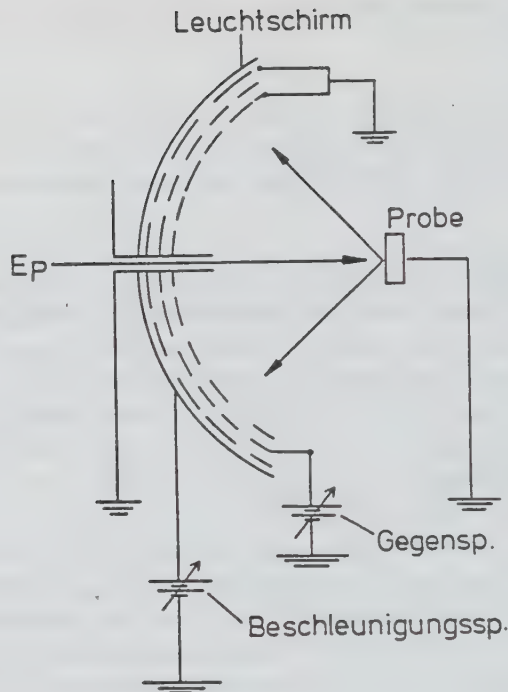


Abb. 2.2. Meßanordnung bei Leed

Der Elektronenstrahl trifft die Probe im Zentrum des halbkugelförmigen Energieanalysators. Die Stromstärke beträgt ungefähr  $1 \mu A$  und der Durchmesser des Strahles ist  $\approx 1 \text{ mm}$ . Der Mantel der Kanone, die Probe und das erste Gitter sind geerdet, so daß die einfallenden und reflektierten Elektronen einen feldfreien Raum durchfliegen.

Am 2. Gitter liegt eine Gegenspannung an, so daß nur die elastisch gestreuten Elektronen passieren. Nach dem geerdeten 3. Gitter werden die Elektronen mit Hochspannung,  $5 \text{ kV}$ , auf einen Fluoreszenzschirm beschleunigt und somit das Beugungsbild direkt sichtbar gemacht.

### 2.3. Auger-Elektronenspektroskopie

Die Auger-Elektronenspektroskopie ist heute eine der wichtigsten Untersuchungsmethode zur chemischen Analyse der Oberfläche. Sie wurde Ende der 60er Jahre entwickelt.

In einer Reihe von Übersichtsartikeln (39, 40, 41, 42) ist sie ausführlich beschrieben. Das Prinzip auf dem die Spektroskopie beruht, wurde vor ungefähr 60 Jahren von Auger entdeckt. (43)

Durch Bestrahlung oder durch Beschuß mit Teilchen, meist Elektronen der Energie  $E_p$ , kann eine innere Schale V eines Atoms mit der Atomzahl Z ionisiert werden, falls die Bindungsenergie kleiner als  $E_p$  ist. Ein Elektron aus einer äußeren Schale X füllt das Rumpfniveau auf. Die Energie aus diesem Elektronensprung kann durch ein Röntgenquant abgegeben oder auf ein zweites Elektron im Niveau Y übertragen werden. Dieses Elektron der Schale Y verläßt jetzt das Ion mit einer charakteristischen kinetischen Energie, unabhängig von  $E_p$ . Zurück bleibt ein zweifach ionisiertes Atom. Die kinetische Energie des Augerelektrons ergibt sich zu

$$E_{kin} = E_V(Z) - E_X(Z) - E_{Y'}(Z)$$

$E_V(Z)$ ,  $E_X(Z)$  sind die Bindungsenergien der Elektronen im Atom

$E_{Y'}(Z)$  ist das Energieniveau des Elektrons im einfach ionisierten Atom.

Die Nomenklatur des Augerelektrons erfolgt nach den beteiligten Elektronenniveaus. In Abb. 2.3. ist ein  $L_3$  VV Übergang des Nickels dargestellt. Der Analysator registriert die Augerelektronen, wenn sie  $E_f$  erreichen. Die kinetische Energie der Elektronen wird also nicht auf das Vakuumniveau der Probe bezogen, sondern auf  $E_{vac}$  des Analysators: Nicht die Austrittsarbeit der Probe, sondern die des Analysator-

materials ist in der Energiebilanz des Augerelektrons zu berücksichtigen.

$$5. \quad E_{\text{kin}} = E_{L_3} - E_{V^1} - E_{V^2} - e \phi_A$$

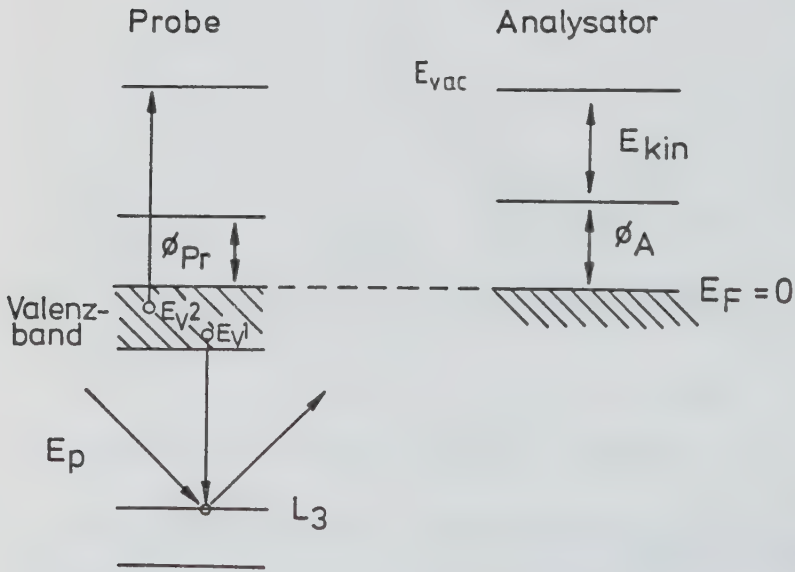


Abb. 2.3. AES-Anregungsmechanismus für den  $L_3$  VV Übergang des Nickels

Die Messung erfolgt durch ein CMA (zylindrischer Spiegelanalysator) der Firma Varian. Die Anordnung ist in Abb. 2.4. dargestellt.



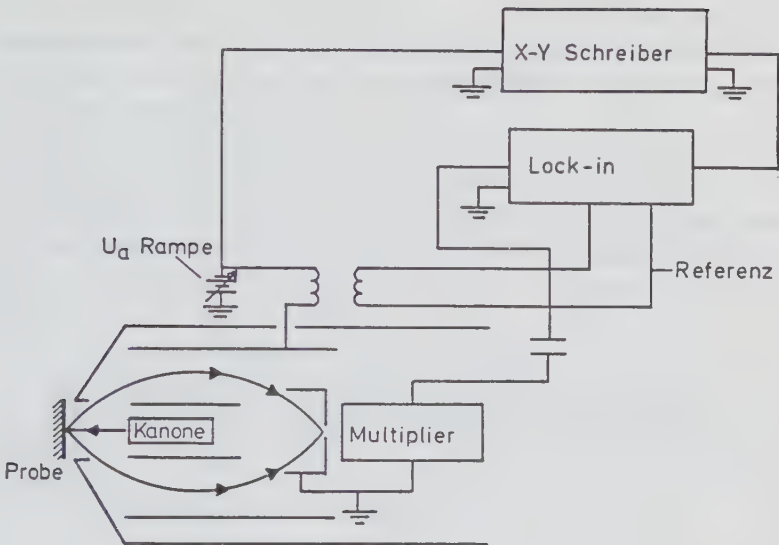


Abb. 2.4. Meßanordnung der Auger-Elektronenspektroskopie

Die Elektronenkanone liegt auf der geometrischen Achse der beiden koaxialen Zylinder des Analysators. Der Primärelektronenstrahl trifft senkrecht auf die Probe. Der innere Zylinder ist geerdet, am äußeren liegt  $U_a$  an, so daß nur Sekundärelektronen mit einer bestimmten Energie  $E = U_e \cdot e$  den Kollektor erreichen können. Der Strom am Kollektor ist proportional der Elektronenzahl

$$i \sim N(E) \cdot \Delta E$$

$N(E)$  ist die Anzahl der detektierten Elektronen, also die Energieverteilung

$\Delta E$  ihre Energiebreite, die durch die Auflösung bestimmt

ist. Da  $\frac{\Delta E}{E} = \text{const}$ , gilt:

$$7. \quad i(U_e) \sim N(E) \cdot E$$

$$8. \quad i(U_e) \sim N(E) \cdot U_e \cdot e$$

$U_a$  wird nun mit einer Wechselspannung  $U_m$ ,  $\omega = 17 \text{ kHz}$ ,  
 $U_m \approx 2 - 10 \text{ V}$  moduliert,

für  $i$  gilt dann:

$$9. \quad i(U_e + U_m \sin \omega t) \sim (U_e + U_m \sin \omega t) \cdot N(E)$$

$i$  in der Nähe von  $U_e$  läßt sich durch eine Taylorreihe ausdrücken.

$$10. \quad i \sim i(U_e) + i'(U_e) \cdot U_m \sin \omega t + \frac{i''(U_e)}{2!} U_m^2 \sin^2 \omega t$$

Ein Lock-in Verstärker, der auf der Frequenz der Modulationsspannung arbeitet, empfängt nur den frequenzabhängigen Teil des Kollektorstroms, für dessen Amplitude gilt:

$$11. \quad A(\omega) \sim i'(U_e) \cdot U_m + \frac{U_m^3}{8} i'''(U_e)$$

Wenn  $U_m$  klein ist, ist die Amplitude  $A(\omega)$  proportional  $i'(U_e)$ , der Ableitung des Kollektorstromes nach  $E$ :

$$12. \quad A(\omega) \sim i'(U_e) = E \frac{dN(E)}{dE} + N(E)$$

Bei einer Auftragung von  $i'(U_e)$  gegen  $U_e$  können die Augerelektronen von den übrigen Sekundärelektronen unterschieden werden, da sich  $dN(E)/dE$  bei Auftreten der Augerelektronen deutlich ändert.

Als Primärenergie wurde  $E_p = 2,5 \text{ keV}$  gewählt, da die Ionisierungswahrscheinlichkeit maximal ist, wenn das Verhältnis der Primärenergie zur Ionisierungsenergie ungefähr 3 ist. Die Stromstärke des Strahles betrug  $5 \text{ } \mu\text{A}$ .

Die Lage der Augersignale ist nach Konvention durch das Minimum der Ableitung bestimmt.

Ihre Intensität hängt vom Ionisierungsquerschnitt, vom Rückstrefaktor und von der Konzentration der Elemente auf der Oberfläche ab.

#### 2.4. Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)

Für die Desorptionsrate  $N(t)$  nach dem Polanyi-Wigner Modell gilt:

$$13. \quad N(t) = - \frac{dn_{of}}{dt} = v \times n_{of}^x \cdot e^{-\left(\frac{E_D}{RT}\right)}$$

$v$  = Frequenzfaktor

$x$  = Ordnung der Desorption

$E_D$  = Desorptionsenergie

$n_{of}$  = momentane Teilchenzahl auf der Einheitsfläche

$\frac{-dn_{of}}{dt}$  = Änderung der Teilchenzahl auf der Einheitsfläche mit der Zeit

Wird eine mit Adsorbat bedeckte Probe aufgeheizt, so desorbiert ab einer gewissen Temperatur das Adsorbat, der Druck in der Kammer steigt an. Der Verlauf des Partialdruckes  $p_A$  wird mit einem Quadrupolmassenspektrometer verfolgt und gegen  $T$  aufgetragen. Die Auswertung dieser thermischen De-

sorptionsspektren ist in mehreren Übersichtsartikeln (40, 44, 45, 46) beschrieben. Für Systeme, bei denen die Kammer dauernd gepumpt wird, läßt sich aus  $p_A$  die Desorptionsrate ermitteln und damit die weiteren Daten der Desorption,  $E_D$ ,  $v_x$ ,  $x$  und  $n_{of}$ , bestimmen.

Der Zusammenhang zwischen  $p_A$  und  $N(t)$  soll kurz aufgezeigt werden. Die Teilchendichte  $n_g$  ist bestimmt durch die Teilchenzahl, die von der Oberfläche desorbiert und von der Teilchenanzahl  $n_p$ , die abgepumpt wird. Teilchen, die von den Wänden oder vom Ionisationsmeter desorbieren, sollen vernachlässigt werden. Für die Änderung der Teilchendichte  $n_g$  gilt damit:

$$14. \quad \frac{dn_g}{dt} = \frac{dn_{of}}{dt} - \frac{dn_p}{dt}$$

Über das ideale Gasgesetz kann  $n_g$  und  $n_p$  durch den Druck ersetzt werden.

$$\frac{dn_g}{dt} = \frac{V}{kT_k} \frac{dp_A}{dt}$$

$$\frac{dn_p}{dt} = \frac{V(-S)}{kT_k V} p_A$$

$V$  = Kammervolumen

$p_A$  = Druckanstieg über Basisdruck

$S$  = Saugleistung der Pumpe

Die Desorptionsrate  $-dn_{of}/dt$  in Abhängigkeit von  $p_A$  ergibt sich hiermit zu:

$$15. \quad - \frac{dn_{of}}{dt} = \frac{V}{k T_k} \left( \frac{dp_A}{dt} + \frac{S}{V} p_A \right)$$

$T_k$  ist die Temperatur der Gasphase. Die Zeit  $t$  läßt sich bei linearer Aufheizung leicht durch die Proben temperatur  $T$  ersetzen.

$$16. \quad T = T_0 + B t \quad B \text{ ist die Heizrate}$$

Die Desorptionsrate bzgl.  $T$  lautet:

$$17. \quad - \frac{dn_{of}}{dT} = \frac{V}{k T_k} \left( \frac{dp_A}{dT} + \frac{S}{VB} p_A \right)$$

Ist jetzt  $S/VB \gg dp_A/dT$ , so ist die Desorptionsrate proportional zu  $p_A$ . Hier im vorliegenden System ist dies der Fall,  $B = 5 \text{ K/s}$ ,  $S \approx 240 \text{ l/s}$ ,  $V \approx 70 \text{ l}$ .

Für die Anzahl der Teilchen, die insgesamt desorbieren, erhält man:

$$18. \quad n_{of} = \frac{S}{A k T_k} \int_{T=0}^{T=\infty} p_A dT$$

$A$  = Oberfläche

Die Flächen der thermischen Desorptionsspeaks sind also proportional zur Anzahl der desorbierten Teilchen, also zur Bedeckung vor Aufnahme des Desorptionsspektrums.

Verknüpft man die Meßgrößen  $p_A$  und  $T_m$ , die Temperatur der höchsten Desorptionsrate  $dn_{of}/dt$ , mit Gleichung 13, so können die Desorptionsspektren hinsichtlich  $E_D$ ,  $\nu$ ,  $x$  analysiert werden. Gleichung 13 in Abhängigkeit von  $T$  anstatt  $t$  lautet:

$$19. \quad - \frac{dn_{of}}{dT} = \frac{\nu x n_{of}}{B} \exp \left( - \frac{E_D}{RT} \right)$$

$N(t) = -dn_{of}/dt$  besitzt ein Maximum, wenn  $d/dT (dn_{of}/dT)$  null ist.  $T_m$  dazu ist leicht aus den Spektren zu ermitteln. Für eine Desorption erster Ordnung,  $x = 1$  ergibt sich für das Maximum folgende Bedingung:

$$20. \quad \frac{E_D}{RT_m^2} = \frac{\nu_1}{B} \exp \left( - \frac{E_D}{RT_m} \right)$$

Für zweite Ordnung,  $x = 2$  gilt

$$21. \quad \frac{E_D}{RT_m^2} = 2 n_{of} \frac{\nu_2}{B} \exp \left( - \frac{E_D}{RT_m} \right)$$

$T_m$  ist für Desorption nach erster Ordnung unabhängig von der Bedeckung. Vereinfachungen von 20 führen zu

$$22. \quad \frac{E_D}{RT_m} = \ln \frac{\nu_1}{B} + \ln \frac{T_m}{\ln \frac{\nu_1}{B}}$$

Daraus läßt sich  $E_D$  abschätzen, wenn die Aufheizrate  $B$  und  $T_m$  gemessen werden und  $\nu_1 = 10^{13} \text{ s}^{-1}$  gesetzt wird.

$$23. \quad E_D \approx 0,06 T_m \left[ \frac{\text{kcal}}{\text{Mol}} \right]$$

Bei der zweiten Ordnung ist  $T_m$  abhängig von der Teilchenzahl  $n_{of}$ . Da die Peaks symmetrisch sind kann  $n_{of}$  bei  $T_m$  mit  $0.5 N_0$  ersetzt werden.  $N_0$  ist die Anzahl der Teilchen auf der Oberfläche vor der Desorption.

Logarithmiert man Gleichung 21 ergibt sich:

$$24. \quad \ln (T_m^2 N_0) = \frac{E_D}{RT_m} - \ln \frac{v_2 R}{B E_D}$$

Wenn  $E_D$ ,  $v_2$  und  $B$  konstant sind, verschiebt sich bei höheren Bedeckungen  $T_m$  zu niedrigeren Werten.

Trägt man  $\ln (T_m^2 N_0)$  gegen  $1/T_m$  auf, so führt dies bei zweiter Ordnung zu einer Geraden mit dem Anstieg  $E_D/R$ . Aus dem Achsenabschnitt kann  $v_2$  ermittelt werden.

Diese Art der Analyse setzt voraus, daß  $E_D$  und  $v_x$  konstant sind, und keine Wechselwirkung der Teilchen untereinander auftritt. Nach diesem von Readhead (44) beschriebenen Modell sollten verschiedene Desorptionssignale von Einkristalloberflächen verschiedene Bindungszustände kennzeichnen. Nach King (46) können aber auch durch eine abstoßende Wechselwirkung der Teilchen untereinander zwei Desorptionssignale entstehen, obwohl auf der Oberfläche nur ein Bindungszustand des Adsorbates vorliegt. Der Einfluß attraktiver Wechselwirkungen wird in Abschnitt 4.4.8.4. ausführlich diskutiert.

Auch kann sich während dem Aufheizen der Bindungszustand ändern, so daß die Auswertung der Signale keine Auskunft über den Adsorbatkomplex liefert.

Für eine Auswertung bei der  $E_D$  und  $v_x$  von der Bedeckung  $\theta$  abhängig sind, geht King wieder von Gleichung 19 aus.

In logarithmierter Form, nach  $1/T$  abgeleitet, lautet sie:

$$25. \quad \frac{\frac{d \ln \left( -\frac{d n_{of}}{dT} \right)}{d \frac{1}{T}}}{d \frac{1}{T}} = \frac{d \ln p_A}{d \frac{1}{T}} = - \frac{E_D(\theta)}{R} + \frac{d \ln \frac{\nu(\theta)}{\theta}}{d \frac{1}{T}} + \frac{dx \ln n_{of}}{d \frac{1}{T}}$$

Desorption aus verschiedenen Anfangsbedeckungen führt bei unterschiedlichen Temperaturen zur gleichen momentanen Bedeckung  $n_{of}$ . Zu diesen Temperaturen läßt sich aus den Spektren die Desorptionsrate bestimmen. Trägt man nun  $\ln p_A$  gegen  $1/T$  für eine bestimmtes  $n_{of}$  auf, so ergibt sich nach Gleichung 25 eine Gerade. Aus dem Anstieg ermittelt sich  $E_D$  für die ausgewählte Bedeckung. Wiederholt man dies für verschiedene Bedeckungen, so läßt sich  $E_D$  in Abhängigkeit von der Bedeckung  $\theta$  darstellen. Aus den  $\ln p_A$  Achsenabschnitten der Geraden für verschiedene  $\theta$  kann  $\nu_x$  und die Reaktionsordnung  $x$  bestimmt werden.

Diese etwas kompliziertere Auswertung vereinfacht sich nach Habenschaden und Küppers (47), wenn man annimmt, daß zwischen  $\ln p_A$  und  $1/T$  nach Gleichung 25 bei Beginn der Desorption hinreichend linearer Zusammenhang besteht. Beträgt die Desorptionstemperatur ungefähr 400 K, so gilt diese Näherung etwa bis zu einer Desorption von 4 % der Anfangsbedeckung.  $\ln p_A$  gegen  $1/T$ , beide jetzt aus dem Anfangsteil eines einzigen Desorptionssignales bestimmt, ergibt  $E_D$  für eine bestimmte Bedeckung. Bei beiden Verfahren muß nicht wie bei Redhead, die Reaktionsordnung vor der Auswertung von  $E_D$  bestimmt werden.

Ebenfalls von einem einzigen Desorptionssignal können nach verschiedenen Verfahren (48-51)  $E_D$  und  $\nu_x$  ( $x = 1, 2$ ) abgeschätzt werden, indem man folgende Größen ermittelt:  $p_A$ ,  $T_m$ ,  $N_0$  (bei Desorption nach 2. Ordnung) und zusätzlich  $w_{1/2}$ .

Die Halbwertsbreite  $w_{1/2}$  ist die Differenz der beiden Tempe-



raturen, bei denen die Desorptionsrate die Hälfte ihres Maximalwertes besitzt. In der vorliegenden Arbeit wurden die Gleichungen nach Chan et al. (48) benützt, um  $E_D$  und  $v_x$  abzuschätzen. Ihr Verfahren, mit dem sie die Beziehungen herleiten, soll kurz erläutert werden. Um  $E_D$  und  $v_1$  für eine Desorption nach 1. Ordnung ermitteln zu können, sind mindestens zwei Gleichungen nötig, die die beiden Unbekannten mit den Meßgrößen verknüpfen. Nach Redhead (44) besteht aber nur eine einzige Beziehung, nämlich Gleichung 20. Eine weitere Beziehung läßt sich nach Chan et al. herleiten, indem man die Desorptionsrate, Gleichung 19, in eine Taylorreihe um  $T_m$  entwickelt, wobei  $v_1/8$  in Gleichung 19 mittels Gleichung 20 ersetzt wird. Es ergibt sich, da  $d/dT (dn_{of}/dT) T = T_m = 0$ , folgender Ausdruck:

$$26. \left( - \frac{dn_{of}}{dT} \right)_T = \left( - \frac{dn_{of}}{dT} \right)_{T=T_m} + \frac{1}{2} \left( \frac{d^2}{dT^2} \left( - \frac{dn_{of}}{dT} \right) \right)_{T=T_m} (T_m - T)^2 + \dots$$

Wenn  $T_m - T$  den Wert von  $1/2 W^{1/2}$  annimmt kann Gleichung 26 vereinfacht werden, da jetzt

$$\left( - \frac{dn_{of}}{dT} \right)_T = \frac{1}{2} \left( \frac{dn_{of}}{dT} \right)_{T=T_m}$$

gilt.

Nach einigen Umformungen erhält man daraus neben Gleichung 20 eine weitere Beziehung zwischen  $E_D$  und verschiedenen Meßgrößen, hier  $W^{1/2}$  und  $T_m$ .

Bei der Desorption nach 2. Ordnung liegen nach Gleichung 21 von Redhead 3 Unbekannte vor, nämlich  $E_D$ ,  $v_2$  und  $n_{of}$ .

Eine weitere Bestimmungsgleichung für  $E_D$  liefert wiederum die Reihenentwicklung der Desorptionsrate um  $T_m$ . Die notwendige dritte Beziehung ergibt sich, wenn die Desorptionsrate über die Temperatur hinweg integriert wird. Das Integral,

das der Fläche unter dem Desorptionssignal entspricht, kann nur angenähert gelöst werden. Aus der Lösung folgt ein Zusammenhang zwischen den Unbekannten  $E_D$ ,  $v_2$ ,  $n_{of}$  und den Meßgrößen  $T_m$  und  $N_0$ , wobei  $N_0$  die Bedeckung vor Desorptionsbeginn ist.

Ein Fehler in diesem Verfahren entsteht sicher dadurch, daß die Taylorreihe für einen zu großen Temperaturbereich angewandt wurde. Durch numerische Betrachtungen können Chan et al. (48) den Fehler verringern, indem sie die Faktoren in den hergeleiteten Beziehungen aus Gleichung 26 geringfügig ändern. Somit erhalten sie folgende Gleichungen, um  $E_D$  und  $v_x$  ( $x = 1, 2$ ) aus  $T_m$ ,  $W^{1/2}$  und  $N_0$  abzuschätzen:

Für Desorption nach 1. Ordnung:

$$27. \quad E_D = \left[ -1 + \left( \left( \frac{W^{1/2}}{T_m} \right)^2 + 5,832 \right)^{\frac{1}{2}} / \frac{W^{1/2}}{T_m} \right] \cdot RT_m$$

$$28. \quad v_1: E_D \text{ in Gl. 20 einsetzen: } v_1 = 8 \frac{E_D}{RT_m^2} \exp \left( \frac{E_D}{RT_m} \right)$$

Für Desorption nach 2. Ordnung:

$$29. \quad E_D = \left[ -1 + \left( \left( \frac{W^{1/2}}{T_m} \right)^2 + 3,117 \right)^{\frac{1}{2}} / \frac{W^{1/2}}{T_m} \right] \cdot 2 RT_m$$

$$30. \quad v_2 = 8 \frac{E_D}{RT_m^2} \exp \left( \frac{E_D}{RT_m} \right) / \left( \frac{E_D}{RT_m} + 2 \right) N_0 T_m$$

Wie bei Redhead (44) muß bei diesem Verfahren die Desorptionsordnung vor der Abschätzung von  $E_D$  und  $\nu_x$  ( $x = 1, 2$ ) bestimmt werden, ebenso müssen  $E_D$  und  $\nu_x$  ( $x = 1, 2$ ) von der Bedeckung unabhängig sein.

Neben diesen Auswertungsmethoden von Desorptionsspektren verwenden einige Autoren (52-56) auch Verfahren, die auf der Theorie des Übergangszustandes basieren. Die Desorptionsrate ist demnach durch die Eyring-Polanyi Beziehung gegeben:

$$31. \quad N(t) = - \frac{d n_{of}}{dt} = (n_{of})^x \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{-G_D}{RT}\right)$$

$G_D$  ist die freie Gibbssche Aktivierungsenergie der Desorption, d.h. die Differenz der freien Gibbsschen Energie zwischen dem Übergangszustand und dem adsorbierten Zustand.

Nach  $G_D$  aufgelöst und  $dt$  durch  $dT/B$  ersetzt folgt aus Gleichung 31

$$32. \quad G_D = - RT \left[ \ln \frac{\left( - \frac{dn_{of}}{dT} \right)}{(n_{of})^x T} - \ln \left( \frac{k}{h} \cdot B \right) \right]$$

Aus einem einzigen Desorptionssignal kann nun  $G_D$  nach Gleichung 32 in Abhängigkeit von der Bedeckung abgeschätzt werden (55).  $-dn_{of}/dT$  bei einer bestimmten Temperatur folgt aus  $p_A$  und  $n_{of}$  aus der Fläche unter dem Desorptionssignal oberhalb dieser Temperatur. Auch andere geeignete

Meßmethoden wären denkbar, um  $-dn_{of}/dT$  und  $n_{of}$  zu bestimmen. Bei Desorption nach 1. Ordnung genügt es, die relative Bedeckung und deren Änderung zu ermitteln, da  $n_{of} = C \cdot \theta$  und  $-dn_{of}/dT = -C \cdot d\theta/dT$  ( $C$  ist Konstante), gilt.

Relative Bedeckungen können leichter und genauer mit der Austrittsarbeit  $\phi$ , siehe Abschnitt 2.5., als mit einem thermischen Desorptionssignal erfaßt werden, wenn die Änderung der Austrittsarbeit proportional der adsorbierten Menge der Teilchen ist,  $\Delta\phi \sim \theta$ .

Verfolgt man die Änderung der Austrittsarbeit bei Erwärmung einer mit Adsorbat belegten Oberfläche, so können die Werte für  $\Delta\phi$  und  $d\phi/dT$  direkt in Gleichung 32 eingesetzt werden, um  $G_D(\theta)$  abzuschätzen (55). Da gewöhnlich bei der Desorption die Entropie zunimmt, ist  $G_D$  etwas kleiner als  $E_D$ .

## 2.5. Messung der Austrittsarbeit

Die Austrittsarbeit für ein Metall ist definiert durch die Energie  $e\phi$ , die nötig ist, um ein Elektron aus dem obersten besetzten Zustand des Metalls in das Vakuumniveau anzuheben. Sie setzt sich zusammen aus:

$$33. \quad e\phi = eX - \tilde{\mu}$$

$\tilde{\mu}$  ist das chemische Potential der Elektronen im Festkörper.  $X$  ist die Potentialbarriere der Dipolschicht, die durch die asymmetrische Verteilung der Ladungen an der Oberfläche entsteht. Adsorption von Teilchen auf der Oberfläche verändert  $X$  und ruft damit eine Änderung der Austrittsarbeit hervor. Aus der Änderung  $\Delta\phi$  kann das Dipolmoment des Adsorbatkomplexes bestimmt werden.

Das elektrochemische Potential  $\bar{\mu}$  der Elektronen in einem Metall entspricht der Energie, die nötig ist, um ein Elektron aus unendlicher Entfernung in das Innere des Metalls zu bringen.

$$34. \quad \bar{\mu} = \tilde{\mu} - e\chi - e\psi$$

Ein äußeres Potential  $\psi$  entsteht, wenn der Festkörper eine Überschußladung trägt.  $\psi$  kann durch eine äußere Spannungsquelle variiert werden.

Werden zwei Metalle, die Probe P und die Referenz R miteinander leitend verbunden, so fließt solange Ladung bis im Gleichgewicht für die elektrochemischen Potentiale gilt:

$$35. \quad \bar{\mu}_R = \bar{\mu}_P$$

Dies bedeutet, daß die Ferminiveaus von P und R gleich sind. Aus Gleichung 34 folgt, daß im Gleichgewicht die Potentialdifferenz zwischen P und R, das sogenannte Kontaktpotential  $V_{PR}$ , gleich der Differenz der Austrittsarbeiten von P und R ist.

$$36. \quad e(\psi_P - \psi_R) = e(\phi_R - \phi_P) = eV_{PR}$$

Zur Messung der Austrittsarbeit wurde in dieser Arbeit die Kelvinmethode verwendet. Sie wird neben weiteren Meßmethoden in mehreren Übersichtsartikeln beschrieben (39, 40, 57, 58, 59).

Die beiden Metalle, P und R sind bei der Kelvinmethode leitend miteinander verbunden und so angeordnet, daß sie einen Kondensator mit der Kapazität C darstellen. Die Ladung des Kondensators beträgt:

$$Q = C \cdot V_{PR}$$

Wird die Kapazität  $C = \epsilon_0 A/d$  mit der Frequenz  $\nu$  ( $A$  = Fläche,  $d$  = Plattenabstand), periodisch variiert, so ändert sich  $Q$  und es fließt ein Verschiebungsstrom  $i$ .

$$37. \quad \frac{dQ}{dt} = i(t) = \frac{dC(t)}{dt}$$

Wird eine externe Spannung  $V_{ex}$  angelegt ändert sich  $i$ . Wenn  $-V_{ex} = V_{PR}$  ist der Raum zwischen den Platten feldfrei, es fließt kein Strom. Durch Adsorption auf der Probe  $P$  ändert sich  $\phi_P$  um  $\Delta\phi$  und damit auch das Kontaktpotential  $V_{PR}$  um  $\Delta\phi$ .

Damit  $i$  weiterhin Null bleibt muß auch  $V_{ex}$  um diesen Betrag geändert werden,  $\Delta V_{ex}$  ist also gleich  $\Delta\phi$  von der Probe, vorausgesetzt an der Referenzelektrode erfolgt keine Adsorption.

In dieser Arbeit bestand die Referenzelektrode aus einem Tantalblech, das durch einen Elektromagneten zu Schwingungen,  $\approx 70$  Hz, angeregt wurde. Fließt ein Verschiebungsstrom, so wird er in einem ladungsempfindlichen Vorverstärker in eine proportionale Wechselspannung umgewandelt. Ein Lock-in Verstärker, der auf dieser Frequenz arbeitet, verstärkt und richtet diese Wechselspannung gleich. Die Gleichspannung ist proportional der Spannung am Kondensator, die sich aus  $V_{ex}$  und  $V_{PR}$  zusammensetzt. Bei der Selbstkompensationsmethode wird diese Gleichspannung aus dem Lock-in an den Kondensator umgepolt zurückgeliefert, bis das Feld zwischen den Platten null ist und damit kein Signal mehr entsteht. Eine Änderung von  $V_{PR}$  wird also durch eine Änderung von  $V_{ex}$  ausgeglichen. Die Aufzeichnung von  $\Delta V_{ex}$  liefert  $\Delta\phi$ .

### 3. Experimenteller Aufbau

#### 3.1. Das UHV System

Die Untersuchungen wurden in einem Ganzmetall-Ultrahochvakuumsystem der Firma Varian durchgeführt. Der untere und obere Glockenteil sind in Abb. 3.1. dargestellt.

Durch zwei parallel geschaltete Sorptionspumpen läßt sich in der Kammer ein Druck von  $10^{-3}$  torr erreichen.

Den Druck mißt ein Wärmeleitfähigkeitsmanometer. Bei etwa  $10^{-3}$  torr trennt man die Kammer durch ein Eckventil von den Sorptionspumpen ab. Bei diesem Druck können jetzt die 5 Titanionengetterpumpen mit einer Saugleistung von 240 l/s arbeiten. An den Wänden adsorbiertes Wasser desorbiert bei Ausheizen der Kammer und kann somit abgepumpt werden. Ein Druck von etwa  $1 \cdot 10^{-10}$  torr ist nach ungefähr 12 Stunden Ausheizen zu erreichen. Noch vorhandenes CO wird durch eine Titansublimationspumpe entfernt. Im Bereich  $10^{-11}$  -  $10^{-5}$  torr wird der Druck mit einem Ionisationsmanometer gemessen, das in Stickstoffäquivalenten geeicht ist. Die Gase  $O_2^{36}$ , Ar,  $H_2$ ,  $NH_3$  können über Dosierventile mit kontinuierlich veränderlichen Leckraten eingelassen werden.  $H_2$  und Ar waren in 1 l Metalldruckdosen der Firma Messer-Griesheim abgefüllt.  $NH_3$  wurde aus einer 10 l Stahlflasche zugelassen. Der Stickstoff in der  $NH_3$  Stahlflasche, das "Kopfgas", wurde vor deren Anschluß an das System durch HCl hindurch abgelassen.

Bei Gaszulaß kann die Saugleistung der Pumpe durch ein Plattenventil reduziert werden, das den oberen und unteren Kammerenteil voneinander abtrennt. Der Kristall kann durch einen in allen 3 Richtungen beweglichen Manipulator zu den Meßeinrichtungen der oberen Kammer hingedreht werden (Quadrupolmassenspektrometer für TDS, AES und Leed).

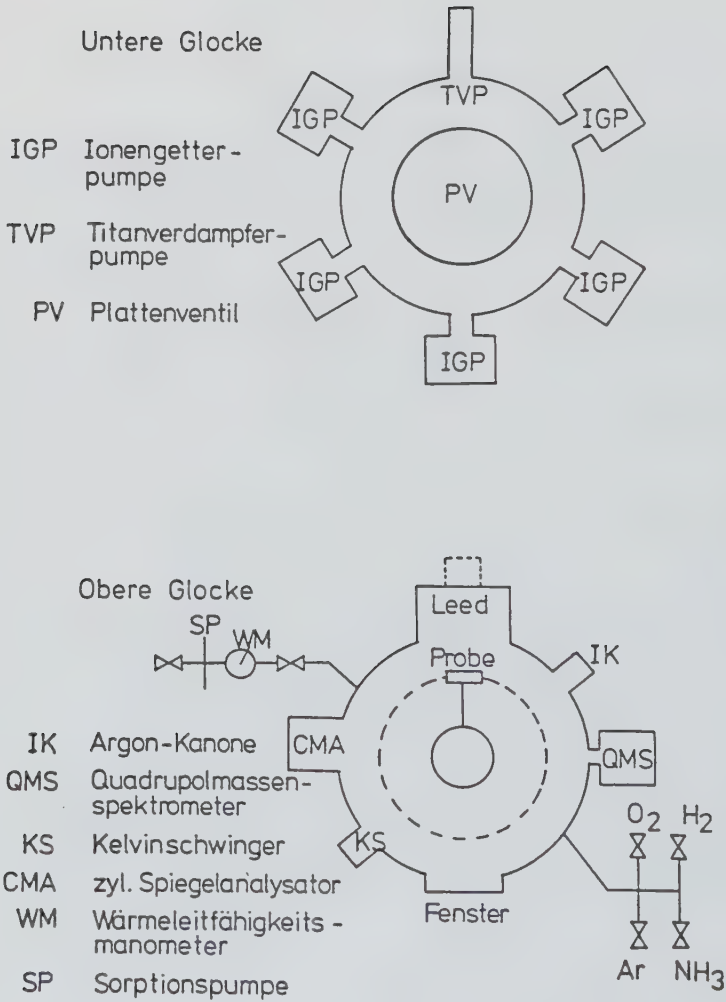


Abb. 3.1. UHV-System



### 3.2. Probenhalterung und Heizung

Der Kristall am Manipulator läßt sich etwa um  $300^\circ$  drehen und in allen 3 Raumrichtungen verschieben. Zusätzlich kann er gekippt werden, was für eine genaue Einstellung beim Kelvinschwinger nötig ist.

An 2 Tantaldrähten, seitlich angepunktet, war der Kristall an 2 Molybdänbügeln befestigt. Diese Bügel stecken in Kupferblöckchen, die durch eine Saphirscheibe vom übrigen Manipulator elektrisch, aber nicht thermisch, isoliert sind. Durch Kupferlitzen an den Blöcken fließt Strom durch die Tantaldrähte und heizt damit den Kristall auf. Die Temperaturmessung erfolgt durch ein Ni-NiCr Thermoelement, seitlich am Kristall angeschweißt. Die gemessene Thermospannung, der "Istwert" wird zu einem Regelgerät geführt, das den "Istwert" mit einem voreingestellten "Sollwert" vergleicht und darauf die Stromzufuhr von einem Gleichspannungsgerät steuert. Damit können Temperaturen gehalten oder konstante Aufheizraten erreicht werden.

Durch eine Metallspirale um den freibeweglichen Manipulator kann flüssiger Stickstoff mit Hilfe einer Ölpumpe gezogen werden. Kupferlitzen von der Spirale zu Kupferblöcken an der Saphirscheibe leiten die Kälte, der Kristall kann damit bis 140 K gekühlt werden.

### 3.3. Probenpräparation

Die Proben wurden aus Einkristallen mit einer Funkenerosionsmaschine herausgeschnitten. Durch Laue-Rückstrahlaufnahmen wurden die Proben orientiert.

Die ovale Ni (110) Scheibe hatte eine Dicke von 0,1 cm und einen Durchmesser von 0,8 cm. Die FeNi<sub>3</sub> (110) Fläche hatte

die Form eines Halbkreises, der Durchmesser betrug 1 cm, die Scheibendicke war 0,2 cm. Zunächst mit Schleifpapier angeschliffen, wurde die Oberfläche einer Seite mit Diamantschleifpaste ( $7\ \mu - 1\ \mu$ ) poliert. Nach Reinigung mit Wasser und Aceton wurde der Kristall in das UHV System eingebaut.

Nach dem Einbau zeigten die Kristalloberflächen als hauptsächlichste Verunreinigungen S, C, Cl und O. Bei beiden Kristallen erweisen sich folgende Reinigungsmethoden am günstigsten:

1. Sputtern bei 540 K, wobei  $p_{Ar} = 5 \cdot 10^{-5}$  torr  
Strom =  $3\ \mu$  A  
Beschleunigungsspannung = 600 V
2. Heizen bei 1000 K

Diese Prozedur wurde solange wiederholt, bis bei 1000 K kein Schwefel mehr an die Oberfläche wanderte.

Nach dieser Reinigung besaß das Kohlenstoffsignal im Augerspektrum immer noch die Größe des Nickelsignals bei 104 eV. Bei Aufheizen auf 800 K verschwand das Kohlenstoffsignal nur kurzzeitig, bei Raumtemperatur erschien wieder Kohlenstoff an der Oberfläche. Er ließ sich aber durch Sauerstoffzufuhr,  $p = 5 \cdot 10^{-8}$  torr, über 10 Minuten hinweg bei 800 K durch Oxidation zu CO entfernen. Das anschließende Entfernen des Sauerstoffs durch Aufheizen bereitete keine Probleme. Bei der Legierung genügte für die Entfernung des Kohlenstoffes meist schon ein Hochheizen der Probe auf 800 K.

Die Untersuchungen wurden erst immer begonnen, wenn die Leedreflexe scharf waren, und die Augerspektren keine S, Cl, O, N Verunreinigungen zeigten. Das C Signal im AES war stets kleiner als 10 % des Ni-Signals bei 104 eV.

#### 4. Wechselwirkung von $\text{NH}_3$ mit einer Ni (110)-Oberfläche

##### 4.1. Ergebnisse in der Literatur für $\text{NH}_3$ Adsorption auf Nickel

Nach vorliegenden Ergebnissen adsorbiert  $\text{NH}_3$  bei niedrigen Temperaturen auf allen Ni-Oberflächen molekular. Bei Erwärmen zerfällt ein Teil des adsorbierten  $\text{NH}_3$ . Die Produkte des Zerfalls und deren Menge hängen von der Orientierung der Nickeloberfläche ab.

Auf Ni (111) beobachten Madey und Houston (60), Netzer und Madey (61), Boszo et al. (62) übereinstimmend Mehrschichtenadsorption von  $\text{NH}_3$ . Im TDS der Masse 17 zeigt sie sich durch ein schmales Singal bei 120 K, die chemisorbierte Monoschicht desorbiert zwischen 200 und 325 K.

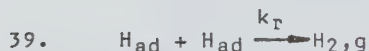
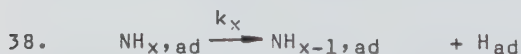
Nur in (60) wird über eine schwache (7 x 7) R 19° Leed Struktur bei 190 K des  $\text{NH}_3$  auf Ni (111) berichtet. Nach Erwärmen einer mit  $\text{NH}_3$  belegten Ni (111)-Oberfläche weist ein kleines Stickstoffsignal im Augerspektrum in (60) auf geringen Zerfall von  $\text{NH}_3$  hin. Seabury et al. (63) finden Desorption von Wasserstoff und Stickstoff, aber nur wenn molekular adsorbiertes  $\text{NH}_3$  mit dem Elektronenstrahl der Leedkanone beschossen wird. Mit winkelaufgelöster Photoemissionsspektroskopie charakterisieren sie das Zerfallsprodukt als  $\text{NH}_{\text{ad}}$ .

Auch auf Ni (100) adsorbiert  $\text{NH}_3$  unterhalb 200 K molekular, wie Grunze et al. (64) aus winkelaufgelösten XPS Daten schließen. In einer zweiten Schicht kann  $\text{NH}_3$  bei 80 K mittels Wasserstoffbrücken Bindungen an  $\text{NH}_3$  der ersten Schicht adsorbieren. Nach Erwärmen der mit  $\text{NH}_3$  belegten Oberfläche auf 300 K liegt ein Gemisch von  $\text{NH}_{3,\text{ad}}$ ,  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$ ,  $\text{NH}_{\text{ad}}$  vor. Die Erhöhung der Temperatur auf 470 K führt zu weiteren Zerfall. Nach  $\text{H}_2$  Desorption liegt nur noch atomarer Stickstoff auf der Oberfläche vor.

Das Desorptionsspektrum, Masse 17, nach  $\text{NH}_3$  Adsorption auf Ni (110) bei 80 K gleicht dem von  $\text{NH}_3$  auf Ni (111). Jacobi et al. (65) ordnen auch hier das schmale Signal bei 120 K einer Mehrschichtenadsorption von  $\text{NH}_3$  bei 80 K zu. Die chemisorbierte Monoschicht desorbiert zwischen 150 und 400 K. Mit UPS läßt sich die Monoschicht des  $\text{NH}_3$  von den Mehrschichten unterscheiden. Im Leed finden sie keine Übersstrukturen. Nach Erwärmen auf 200 - 450 K zerfällt ein Teil des adsorbierten  $\text{NH}_3$ . Durch UPS Spektren schließen sie auf  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  oder  $\text{NH}_{\text{ad}}$ , finden aber keinen Hinweis auf atomaren Stickstoff. Grunze et al. (66) erhalten nach 4,7 L  $\text{NH}_3$  auf Ni (110) bei 130 K Sättigung. Bei 150 K beobachteten sie teilweisen Zerfall von  $\text{NH}_3$ , belegt durch XPS und UPS Daten. Es bildet sich demnach sofort  $\text{NH}_{\text{ad}}$ , kein  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$ . Oberhalb 350 K ist nur noch atomarer Stickstoff auf der Oberfläche.

#### 4.2. Wasserstoffadsorption auf einer Ni (110)-Oberfläche

Ein möglicher Zerfall von adsorbierten  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  ( $x = 1, 2, 3$ ) sollte zunächst atomar adsorbierten Wasserstoff liefern. Läuft der Zerfall von  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  langsamer ab als die Rekombination von Wasserstoff, so bestimmt nur die Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls die Desorptionsrate von  $\text{H}_2$ .



$$40. \quad \frac{d[\text{H}_{\text{ad}}]}{dt} = k_x [\text{NH}_{x,\text{ad}}] - k_r [\text{H}_{\text{ad}}]^2 \approx 0$$

$$41. \quad \frac{d[\text{H}_{2,\text{g}}]}{dt} = k_r [\text{H}_{\text{ad}}]^2 = k_x [\text{NH}_{x,\text{ad}}]$$

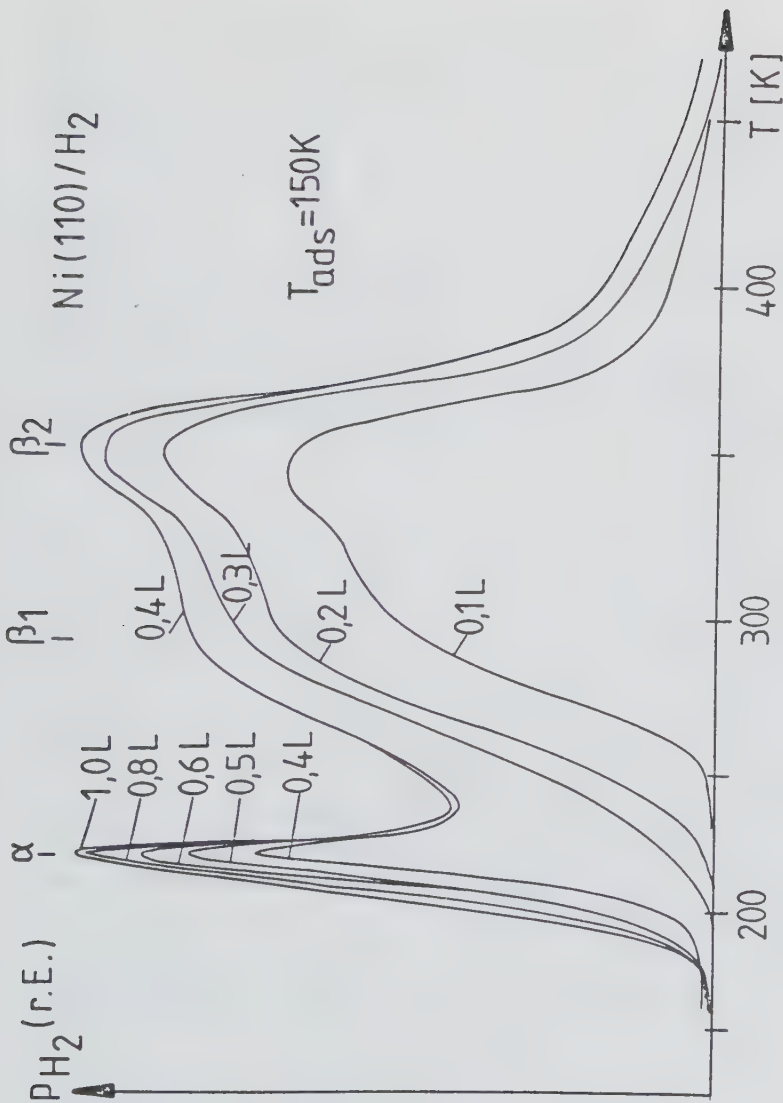


Abb. 4.1. Wasserstoffdesorption von einer  $Ni(110)$ -Oberfläche nach verschiedenen Belegungen bei 150 K

Um Wasserstoff aus einem  $\text{NH}_x$  Zerfall zu erkennen, wurde zunächst die Wasserstoffadsorption auf Ni (110) untersucht. Die Adsorptionstemperatur lag bei 150 K. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 5 K/s. Die TDS Spektren in Abb. 4.1. stimmen sehr gut mit denen aus der Arbeit von Penka (33) überein.

Auffallend der schmale  $\alpha$ -Peak, nur etwa 20 K breit, bei 220 K. Er erscheint nach einer Zugabe von 0,4 L und ist bei ungefähr 2 L gesättigt.  $\theta_1$  bei 300 K und  $\theta_2$  bei 350 K sättigen bis 0,4 L. Der  $\alpha$  Zustand kann nicht nach  $\text{H}_2$  Adsorption oberhalb 220 K und anschließendem Abkühlen aufgefüllt werden.

Nur bei einer sauberen Probe ist das  $\theta_2$ -Signal größer als das  $\theta_1$ -Signal.  $\theta_2 < \theta_1$  weist auf geringste Kohlenstoffverunreinigungen hin.

Die Adsorbatstrukturen von atomarem Wasserstoff auf Ni (110) wurden von Penka (33) mit Video-Leed untersucht. Mit wachsender Bedeckung bis  $\theta = 1$ , bei  $T = 150$  K, gehen folgende Strukturen ineinander über:  $(2 \times 3)$  1D,  $c(2 \times 4)$ ,  $c(2 \times 6)$  und  $(2 \times 1)$ . Oberhalb  $\theta = 1$  entsteht neben der  $(2 \times 1)$  Struktur eine scharfe  $(1 \times 2)$ , die bis 1,5 ML auf Kosten der  $(2 \times 1)$  zunimmt. Die Strukturen bis  $\theta = 1$  erklären sich aus Zick-Zack Wasserstoffbändern in  $(1\bar{1}0)$  Richtung (67, 68, 69), die in  $(100)$  verschiedene Abstände voneinander haben. Die  $(1 \times 2)$  Struktur entsteht durch Rekonstruktion der Nickeloberfläche, so daß mehr Wasserstoff als 1 ML aufgenommen werden kann. Sättigung (33, 68) entspricht 1,5 ML,  $1 \text{ ML} = 1,14 \cdot 10^{15} \text{ A/cm}^2$ . Bei  $\theta > 1$  desorbiert bei 220 K ein Teil des Wasserstoffs, sichtbar als scharfes  $\alpha$  Signal im TDS, die Rekonstruktion ist irreversibel zerstört. Auch die Strukturen für  $\theta < 1$  verschwinden irreversibel bei 220 K.

Die Desorptionsspektren des Wasserstoffs von Ni (110) ermöglichen durch Vergleich eine Zuordnung von  $\text{H}_2$  entstanden aus dem Zerfall von  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  ( $x = 1, 2, 3$ ) oder aus "normalem"

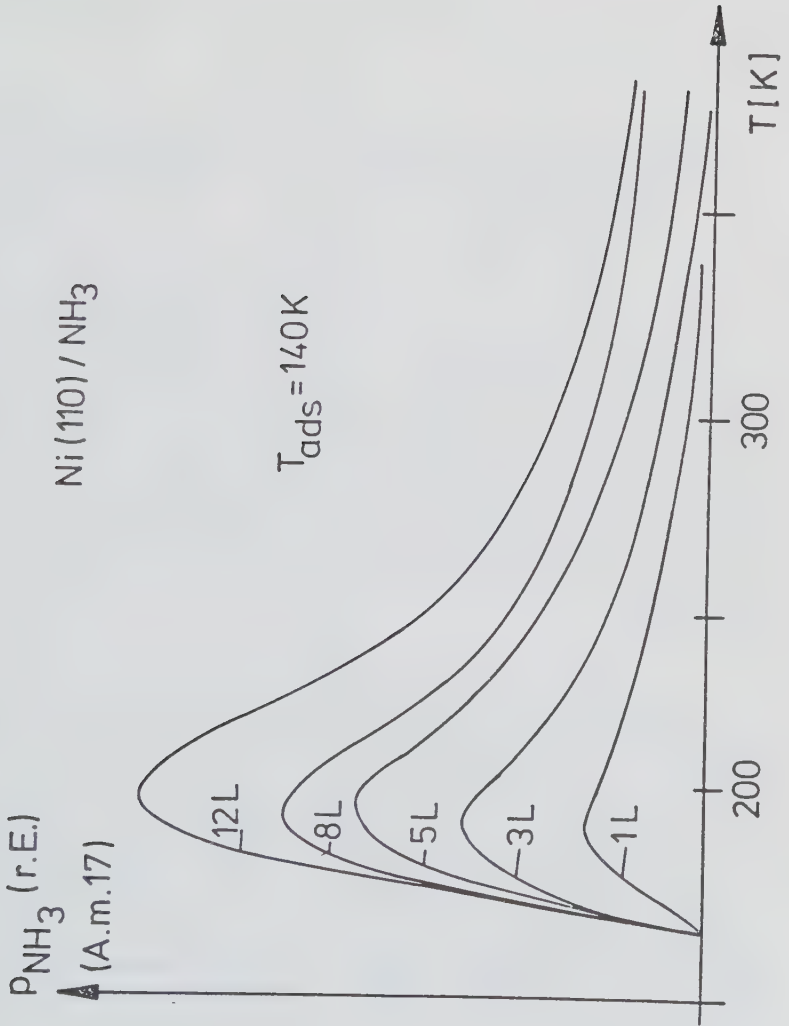


Abb. 4.2.  $\text{NH}_3$ -Desorptionsspektren ( $m/e = 17$ ) nach verschiedenen Belegungen bei 140 K

$H_{ad}$ , welcher durch unvermeidliche Restgasadsorption des Wasserstoffs entsteht.

#### 4.3. $NH_3$ auf einer Ni (110)-Oberfläche bei Temperaturen unterhalb 300 K

##### 4.3.1. Thermische Desorptionsspektren

Die Desorptionsspektren wurden mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 5 K/s aufgenommen. Verfolgt man nach Adsorption von  $NH_3$  die Desorption von  $NH_3$  (Masse 17) (Abb. 4.2.), so setzt die Desorption von  $NH_3$  sofort bei 140 K ein. Bei den erreichten Adsorptionstemperaturen bis zu 140 K kann der  $NH_3$  Zustand bei niedrigen Temperaturen sicher nicht aufgefüllt werden. TDS eignet sich damit nicht für die Ermittlung der relativen Bedeckung. Erst bei ungefähr 360 K ist alles  $NH_3$  desorbiert.

Nach  $NH_3$  Adsorption zwischen 140 und 300 K zeigen sich in den Wasserstoffdesorptionsspektren keine neuen Signale gegenüber den TDS Spektren der Abb. 4.1. Somit kann der Wasserstoff in den TDS Spektren nach  $NH_3$  Adsorption unterhalb 300 K der Adsorption von  $H_2$  aus dem Restgas zugeordnet werden. Adsorbiertes  $NH_3$  beeinflusst aber offensichtlich die adsorbierten Wasserstoffatome. Der Zustand  $B_1$  nimmt deutlich ab,  $B_2$  bleibt unverändert, siehe Abb. 4.3.

Der  $\alpha$ -Zustand von  $H_{ad}$  läßt sich im TDS nach einer  $NH_3$  Adsorption nie ausmachen. Die gezeigten TDS Spektren wurden ungefähr 10 Minuten nach der  $NH_3$  Zugabe aufgenommen. Auch nach einer Wartezeit von 60 Minuten treten keine neuen Wasserstoffsignale im TDS auf. Dies ist erst der Fall, wenn große Mengen  $NH_3$ , über 200 L, mehrere Stunden hinweg bei 300 K auf die Probe einwirken.



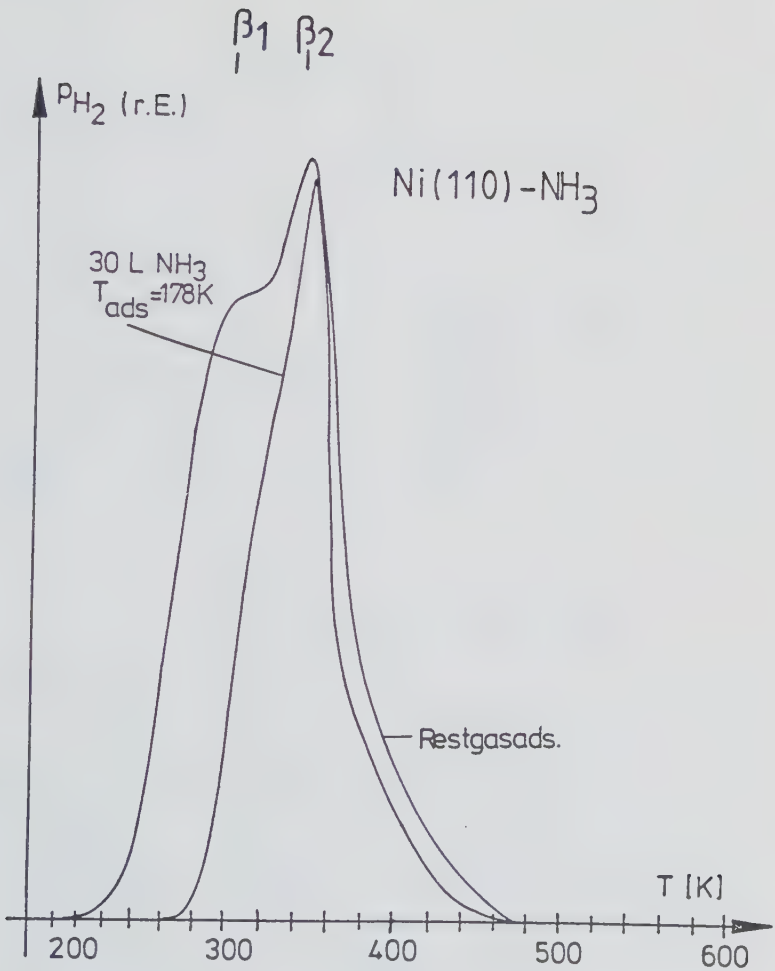


Abb. 4.3.  $H_2$ -Desorption nach  $NH_3$ -Angebot bei 178 K

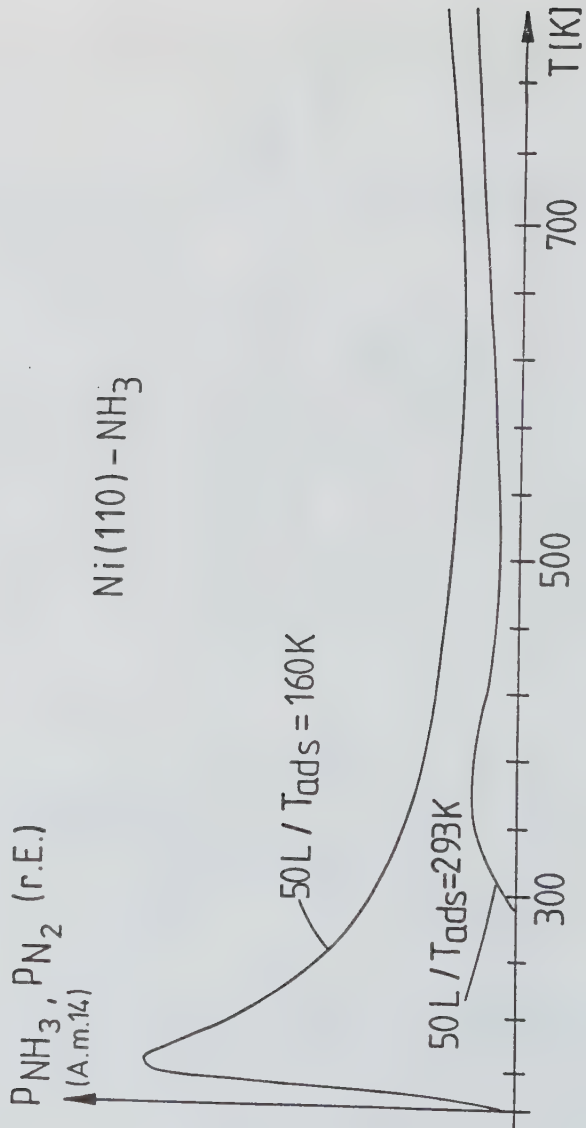


Abb. 4.4.  $\text{N}_2$  bzw.  $\text{NH}_3$  Desorption ( $m/e = 14$ ) nach  $\text{NH}_3$  Angebot bei 160 und 293 K

Der mögliche Zerfall von  $\text{NH}_3$  sollte durch Stickstoffdesorptionsspektren (Masse 14 und 28) verfolgt werden können. Nach Grunze et al. (32) treten bei atomar adsorbierten Stickstoff auf Ni (110) im Desorptionsspektrum bei 470 K und 780 K Stickstoffsignale auf. Hier, nach  $\text{NH}_3$  Adsorption unterhalb 300 K zeigten sich in diesen Bereich keine Signale. Masse 14 bietet allerdings wieder die Möglichkeit die  $\text{NH}_3$  Desorption zu verfolgen, siehe Abb. 4.4. Das Desorptionsspektrum der Masse 14 unterscheidet sich nicht von dem der Masse 17 (Abb. 4.2.). Damit kann ausgeschlossen werden, daß mögliches  $\text{H}_2\text{O}$  aus dem Restgas das TDS der Masse 17 beeinflusste. Auch bei den Spektren der Masse 14 und Masse 28 beträgt die Wartezeit zwischen der  $\text{NH}_3$  Zugabe und dem Aufheizen ungefähr 10 Minuten. Aber auch nach hundert Minuten Wartezeit blieben die Spektren unverändert. Nur nach großen Mengen  $\text{NH}_3$  die bei 293 K über Stunden hinweg auf die Probe einwirkten, desorbierte bei 780 K etwas Stickstoff.

#### 4.3.2. Auger-Elektronenspektroskopie

Nach Adsorption von  $\text{NH}_3$  bei 150 K läßt sich im Augerspektrum, aufgenommen bei 150 K, ein Stickstoffsignal nachweisen (Abb. 4.5.). Wird nach Aufnahme dieses Spektrums auf ungefähr 400 K erwärmt und mit einem weiteren Spektrum genau dieselbe Stelle untersucht, so ist das Augersignal auf  $1/3$  seiner ursprünglichen Größe zurückgegangen. Im anschließenden Desorptionsspektrum der Masse 14 ist allerdings keine Desorption von Stickstoff zu sehen. Adsorbiert man  $\text{NH}_3$  bei 150 bis 300 K und erwärmt auf 500 K, ohne daß die Probe vorher einen Elektronenstrahl ausgesetzt wurde, kann bei 500 K kein N-Signal im Augerspektrum entdeckt werden.  $\text{NH}_3$  adsorbiert also unterhalb 300 K, ohne zu zerfallen. Erst Elektronenbeschuß induziert einen Zerfall. Er ist begrenzt auf den kleinen Bereich, auf den der Strahl auftrifft, da Desorptionsspektren der Masse 14 keinen Unterschied zeigten, ob



die  $\text{NH}_3$  Adsorbatschicht dem Elektronenstrahl ausgesetzt war oder nicht.

Die relative Bedeckung der Oberfläche mit  $\text{NH}_3$  oder mit einem Folgeprodukt  $\text{NH}_x$  ( $x = 0, 1, 2$ ) kann durch das Verhältnis des Augersignals des Stickstoffes bei 385 eV zu dem von Nickel bei 848 eV bzw. 716 eV angegeben werden. Für kleine Modulationsspannungen gilt nämlich, daß die Höhe des Augersignales proportional zur Bedeckung ist (70). Das erstgenannte Verhältnis soll  $y$ , das zweite  $z$  bezeichnet werden. Mit Hilfe von Ergebnissen in der Literatur wurde versucht, einen Umrechnungsfaktor auf die absolute Bedeckung für den  $y$  bzw.  $z$  Wert abzuschätzen. Sakisaka et al. (71) fanden, daß bei 300 K NO auf Ni (100) bis nach einer Zugabe von 0,8 L dissoziativ adsorbiert. Die absolute Sauerstoffbedeckung nach einer Zugabe von 0,8 L NO konnten sie durch einen Vergleich mit der Sauerstoffadsorption auf Ni (100) anhand von Augerspektren zu 0,4 ML abschätzen. Da nach Zugaben bis zu 0,8 L NO das Verhältnis des Augersignales von Sauerstoff bei 510 eV zu dem von Stickstoff bei 385 eV konstant blieb, sollte nach diesen kleinen Zugaben die Stickstoffbedeckung gleich der Sauerstoffbedeckung sein. Sakisaka et al. können somit einem  $y$  Wert von 0,13 eine absolute Stickstoffbedeckung von ungefähr 0,4 ML zuordnen, (d.h.  $y = 0,32 \hat{=} 1 \text{ ML}$ ).

Roman und Riwan (72) sowie Klauber et al. (73) nehmen an, daß die beobachtete  $p$  ( $2 \times 3$ ) Überstruktur des Stickstoffs auf Ni (110) mit einer Bedeckung von 0,5 ML verknüpft ist. Für diese Bedeckung berechneten Roman und Riwan einen  $y$  Wert von 0,17. Tatsächlich beobachteten sie die Reflexe der  $p$  ( $2 \times 3$ ) Struktur im Leedbild nur solange, bis der  $y$  Wert 0,15 nicht überstieg.

Oberhalb einem  $y$  Wert von 0,15 spalteten die Reflexe der  $p$  ( $2 \times 3$ ) Struktur auf. Im Widerspruch dazu steht das Augerverhältnis  $y$  welches Price et al. (74, 75) für die Bedeckung von 1 ML  $\text{N}_{\text{ad}}$  auf Ni (100) bzw. Ni (110) angeben.

Als oberste Grenze für eine  $p$  ( $2 \times 3$ ) Adsorbatstruktur des

Stickstoffes auf Ni (110) erhielten sie eine Bedeckung von 0,25 ML.

Grunze et al. (32) verzichteten auf eine Angabe der absoluten Bedeckung nach dissoziativer Adsorption von Stickstoff auf Ni (110). Ein Augerspektrum aber in (32) nach Sättigung aufgenommen, läßt für  $y$  einen Wert von ungefähr 0,14 erkennen. Bei dieser Bedeckung konnten sie eine  $p(2 \times 3)$  Struktur beobachten.

In der vorliegenden Arbeit wird ein  $y$  Wert von 0,15 einer absoluten Stickstoffbedeckung von 0,5 ML gleichgesetzt. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen in (71) und mit dem in (72) und (73) vorgeschlagenem Strukturmodell für Stickstoff auf Ni (110) ( $p(2 \times 3)$  Überstruktur).

Da nach Palmberg (76) das Augersignal des Nickels bei 848 eV 4,09 mal größer als das bei 716 eV ist, sollte ein Wert für  $z$  von 0,61 0,5 ML entsprechen. Vor allem zur Abschätzung kleiner Bedeckungen ist die Verwendung von  $z$  vorteilhaft, da eine größere Verstärkung als bei  $y$  zur Aufnahme der Augersignale gewählt werden konnte.

Nach  $\text{NH}_3$  Adsorption bei 150 K und 10 Minuten Wartezeit (Restgasdruck =  $1 \cdot 10^{-9}$  torr) ergab sich bei Sättigung  $y$  zu  $0,11 \pm 10\%$ ,  $z$  zu  $0,42 \pm 10\%$ , siehe Abb. 4.5.

Die  $\text{NH}_3$  Bedeckung kann somit zu ungefähr  $0,35 \pm 10\%[\text{ML}]$  ( $1 \text{ ML} = 1,14 \cdot 10^{15} \text{ Atome/cm}^2$ ) abgeschätzt werden, wenn angenommen wird, daß adsorbiertes  $\text{NH}_3$  bei Elektronenbeschuß nicht teilweise desorbiert, sondern eher zerfällt (30). Wie sich aus der Messung der Austrittsarbeit ergab, liegt nach Sättigung mit  $\text{NH}_3$  bei einer Temperatur von 150 K und einem Druck von  $1 \cdot 10^{-9}$  torr sicher noch keine Mehrschichtenadsorption vor. Die Bedeckung für eine Monoschicht  $\text{NH}_3$  auf Ni (110) nehmen Madey und Benndorf (56) zu 0,33 ML an. Grunze et al. (64) schätzen aus XPS Daten die Bedeckung einer mit  $\text{NH}_3$  belegten Ni (110)-Oberfläche nach Erwärmen auf 150 K zu  $0,22 \pm 30\%[\text{ML}]$  ab.

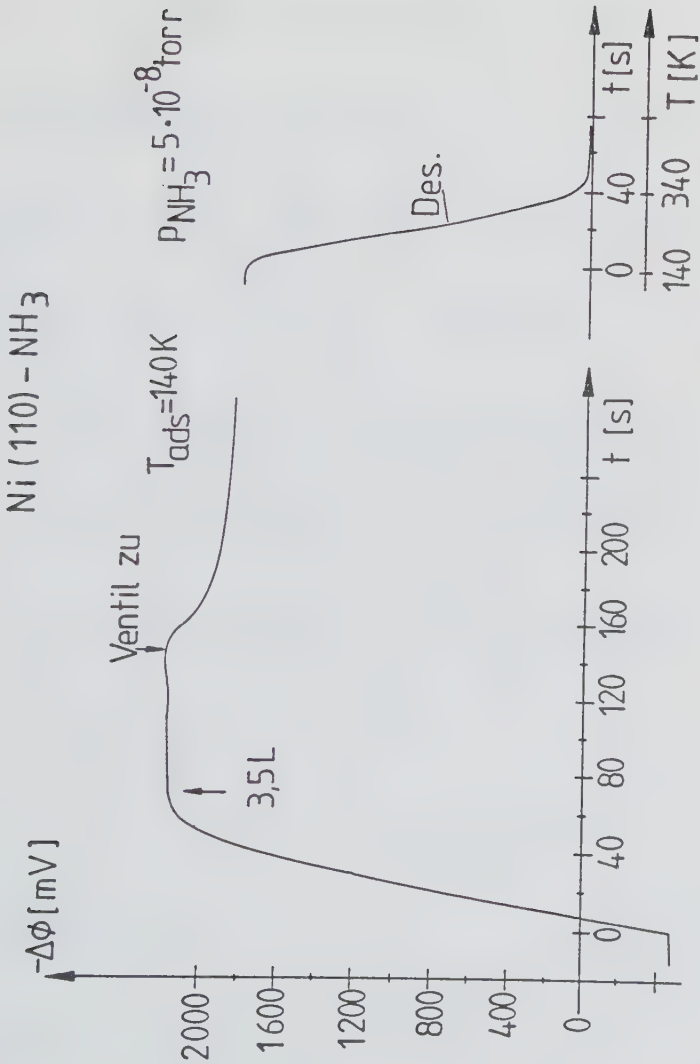


Abb. 4.6. Erniedrigung der Austrittsarbeit durch  $\text{NH}_3$  Adsorption

#### 4.3.3. Änderung der Austrittsarbeit

Adsorbiert man  $\text{NH}_3$  bei 140 K und Drücken bis zu  $p = 5 \cdot 10^{-8}$  torr, erniedrigt sich die Austrittsarbeit um 2060 mV. Dieser Wert ist nach einer Zugabe von 3,5 L erreicht, siehe Abb. 4.6.

Nach Beendigung der  $\text{NH}_3$  Zufuhr nimmt der absolute Wert von  $\Delta\phi$  ab, nach 10 Minuten Warten beträgt er etwa 1900 mV. Adsorbiertes  $\text{NH}_3$  steht also im Gleichgewicht mit dem Restgasdruck von  $\text{NH}_3$ . Ein Absinken des Wertes von  $\Delta\phi$  durch Zerfall kann nicht nur durch Desorptions- und Augerspektren ausgeschlossen werden, sondern auch durch die Reversibilität der  $\Delta\phi$  Messungen unterhalb 300 K.

Als Nullpunkt für  $\Delta\phi$  gilt der Wert, den die Probe beim Abkühlen zwischen 400 und 560 K im Restgas besitzt. In diesem Bereich adsorbiert bestimmt kein  $\text{NH}_3$ , CO oder  $\text{H}_2$  aus dem Restgas, welche  $\Delta\phi$  beeinflussen könnten.

Vor Beginn der  $\text{NH}_3$  Adsorption bei 140 K änderte sich die Austrittsarbeit wegen Adsorption aus dem Restgas. Hier in Abb. 4.6. erhöhte adsorbierter Wasserstoff die Austrittsarbeit. Nach  $\text{NH}_3$  Desorption kehrt  $\Delta\phi$  auf den Nullpunkt zurück, wenn über 350 K erwärmt wird, siehe Abb. 4.6.

$\text{NH}_3$  desorbiert also bis zu dieser Temperatur vollständig, wie es auch aus den Desorptionsspektren der Masse 17 ersichtlich ist. Weiterhin bleibt nach Desorption von  $\text{NH}_3$  kein Zerfallsprodukt zurück, daß eine Änderung von  $\Delta\phi$  hervorrufen könnte.

Mit einem Wert von  $\Delta\phi = 1900$  mV und der durch Augerspektren bestimmten absoluten  $\text{NH}_3$  Konzentration, läßt sich das Dipolmoment  $\mu$  des Adsorbatkomplexes  $\text{NH}_{3,\text{ad}}$  berechnen. Beide Messungen, Auger und  $\Delta\phi$ , beziehen sich auf Sättigung mit  $\text{NH}_3$ , bei  $T = 150$  K und einem Restgasdruck von  $p = 1 \cdot 10^{-9}$  torr.



$$41. \quad \mu = \epsilon_0 \frac{\Delta\phi}{n_{of}} \quad \epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-14} \left[ \frac{\text{A s}}{\text{V cm}} \right]$$

$$42. \quad \mu = 8,85 \cdot 10^{-14} \frac{1,9}{3,8 \cdot 10^{14}} \approx 0,44 \cdot 10^{-27} [\text{A s cm}]$$

$$= 1,3 [\text{Debye}]$$

$$\text{wobei } 1 \text{ A s cm} = 3 \cdot 10^{27} [\text{Debye}]$$

Bei Adsorption von  $\text{NH}_3$  bei konstanten  $\text{NH}_3$  Druck sinkt  $\Delta\phi$  linear ab. Für niedrige Bedeckungen gilt sicher  $\Delta\phi \sim n$ , so daß ein lineares Absinken von  $\Delta\phi$  auf einen konstanten Haftkoeffizienten  $s$  bei Adsorptionsbeginn hinweist.

Sowohl ein geringer werdender Haftkoeffizient  $s$  als auch Depolarisationseffekte verminderten einen Abfall von  $\Delta\phi$  bei einer konstanten Zahl der auftreffenden Teilchen.

$$43. \quad \frac{d\Delta\phi}{dt} = f \frac{dn_{of}}{dt} = s \frac{dZ}{dt}$$

$Z$  Zahl der auftreffenden Teilchen

$n_{of}$  adsorbierte Teilchen

$f$  Proportionalitätsfaktor

Bis etwa zu einer Dosis von 3 L  $\text{NH}_3$  bei einer Temperatur von 140 K bleibt  $s$  demnach sicher konstant und kann mit Hilfe von Augermessungen zu etwa 0,25 abgeschätzt werden.

$$44. \quad s = \frac{n_{of}}{Z} = \frac{3,7 \cdot 10^{14}}{1,47 \cdot 10^{15}} = 0,25$$

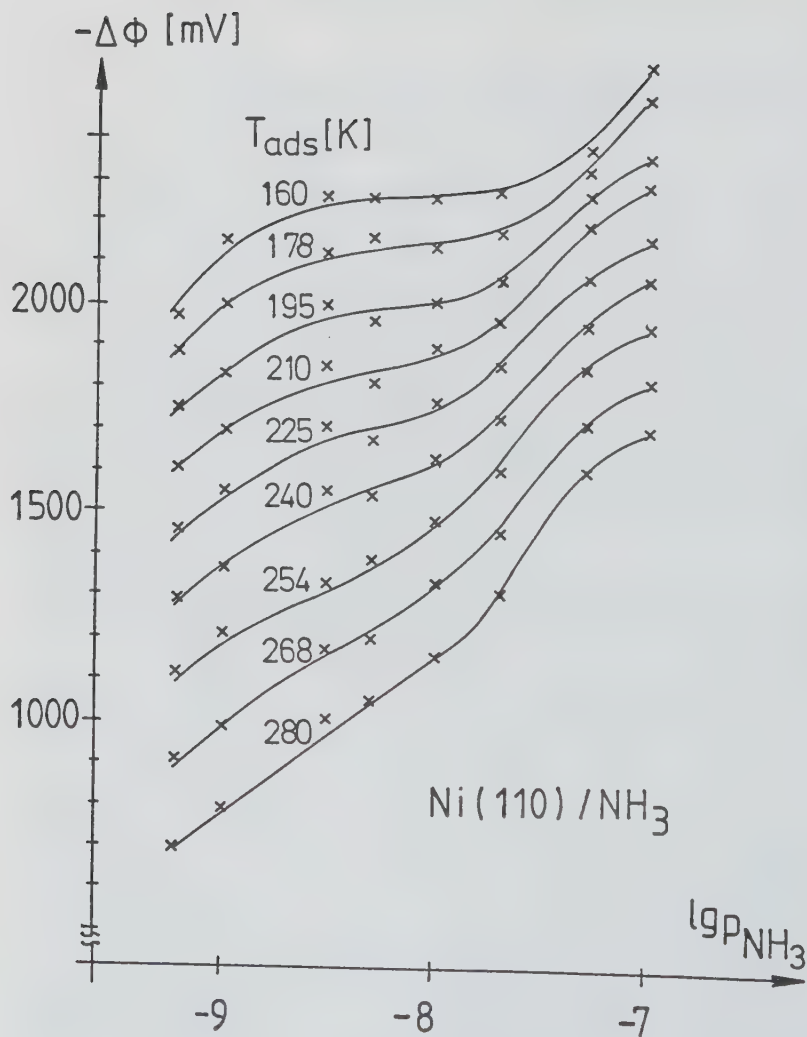


Abb. 4.7. Isothermen für  $\text{NH}_3$  auf einer Ni (110)-Oberfläche

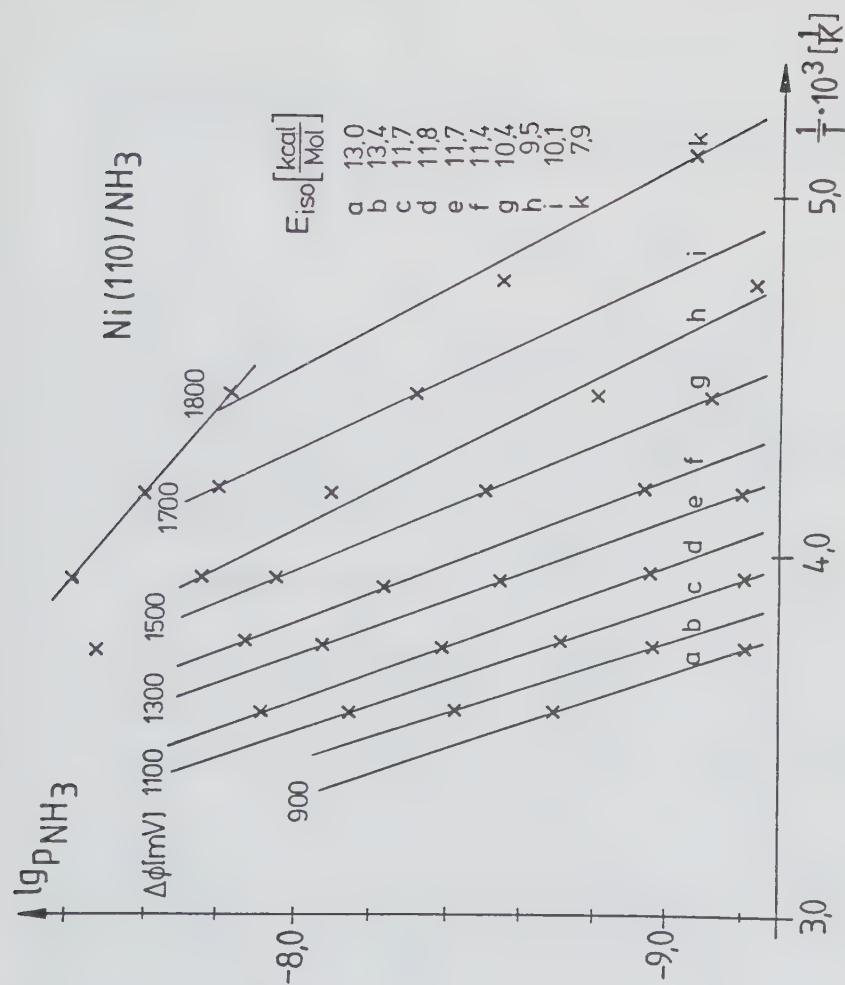


Abb. 4.8. Abschätzung von  $E_{iso}$  für NH<sub>3</sub> auf einer Ni (110)-Oberfläche

Klauber et al. (73) erhielten s ungefähr zu 0,2, Grunze et al. (66) dagegen zu 0,1.

Wegen der Reversibilität der Adsorption von  $\text{NH}_3$  unterhalb Temperaturen von 300 K kann für die Bestimmung der isosteren Adsorptionswärme  $E_{\text{iso}}$  von  $\text{NH}_3$  die Clausius-Clapeyron Gleichung angewendet werden.

$$45. \quad \ln p = \frac{-E_{\text{iso}}(\theta)}{RT} + C$$

Aus den gemessenen Isobaren  $p_{\text{NH}_3} = 6 \times 10^{-10}$ ,  $1 \times 10^{-9}$ ,  $3 \times 10^{-9}$ ,  $5 \times 10^{-9}$ ,  $1 \times 10^{-8}$ ,  $2 \times 10^{-8}$ ,  $5 \times 10^{-8}$  und  $1 \times 10^{-7}$  torr wurden die Isothermen der Abb. 4.7. konstruiert. Trägt man für bestimmte  $\Delta\phi$  Werte  $\lg p_{\text{NH}_3}$  gegen  $1/T$  an, so ergeben sich die Geraden der Abb. 4.8. Für die Gerade bei  $\Delta\phi = 900$  mV ergibt sich aus dem Anstieg eine Adsorptionsenergie von  $13 \pm 10\%$  kcal/Mol.

Für höhere Bedeckungen sinkt die Adsorptionsenergie offensichtlich ab.

Dies weist auf eine abstoßende Wechselwirkung der adsorbierten  $\text{NH}_3$  Moleküle untereinander hin. Deutlicher erkennt man die Abnahme der Adsorptionsenergie auf Grund der abstoßenden Wechselwirkung, wenn die Gibbssche Desorptionsenergie nach der Methode in (55) abgeschätzt wurde.

Dazu wurde die Probe mit  $\text{NH}_3$  belegt und die Austrittsarbeit als Funktion von der Temperatur mit einer Heizgeschwindigkeit von 5 K/s aufgenommen, siehe Abb. 4.9. Aus diesen Kurven kann  $G_d$ , wie in Abschnitt 2.4. beschrieben, ermittelt werden. In Abb. 4.10. ist  $G_d$  in Abhängigkeit von der Bedeckung dargestellt, wobei  $\Delta\phi$  zur Abschätzung der Bedeckung verwandt wurde. Mit wachsender Bedeckung nimmt  $G_d$  von ungefähr 20 kcal/Mol auf etwa 8 kcal/Mol bei Sättigung, ( $\theta \sim 0,35$  ML  $\text{NH}_3$ ) ab.

Dies stimmt gut mit den Ergebnissen von Madey und Benndorf (56) überein.

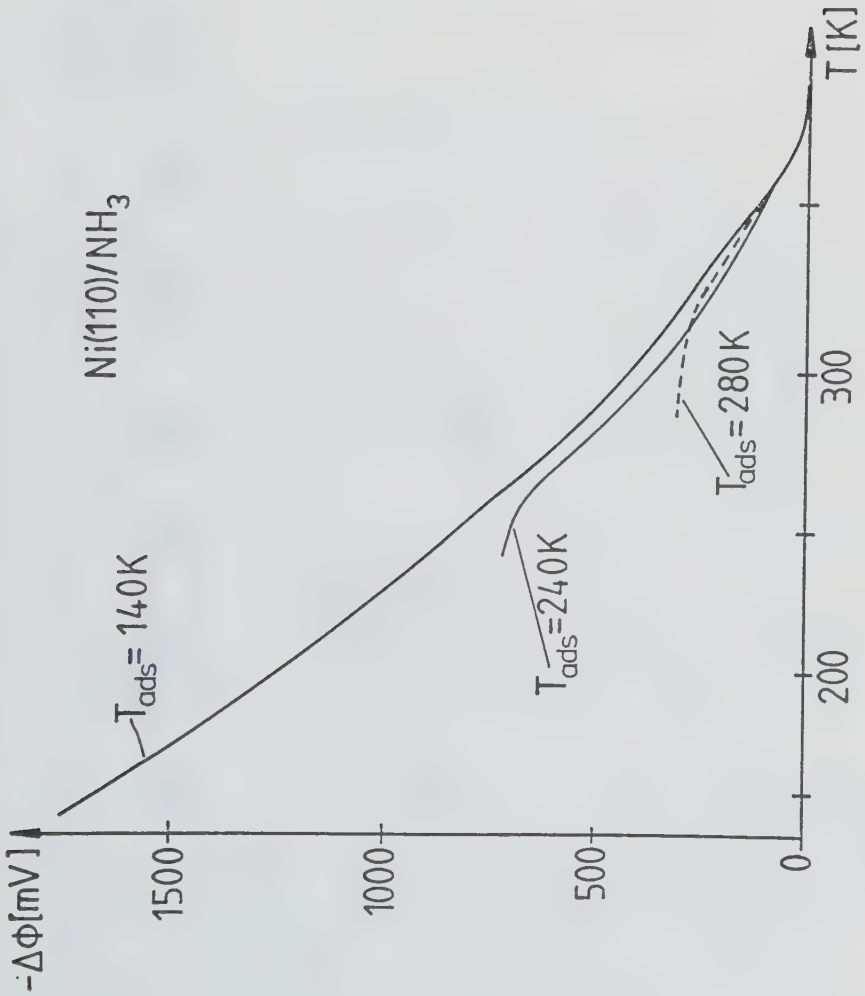


Abb. 4.9.  $\Delta\phi$  als Funktion von der Temperatur während der Desorption von  $\text{NH}_3$

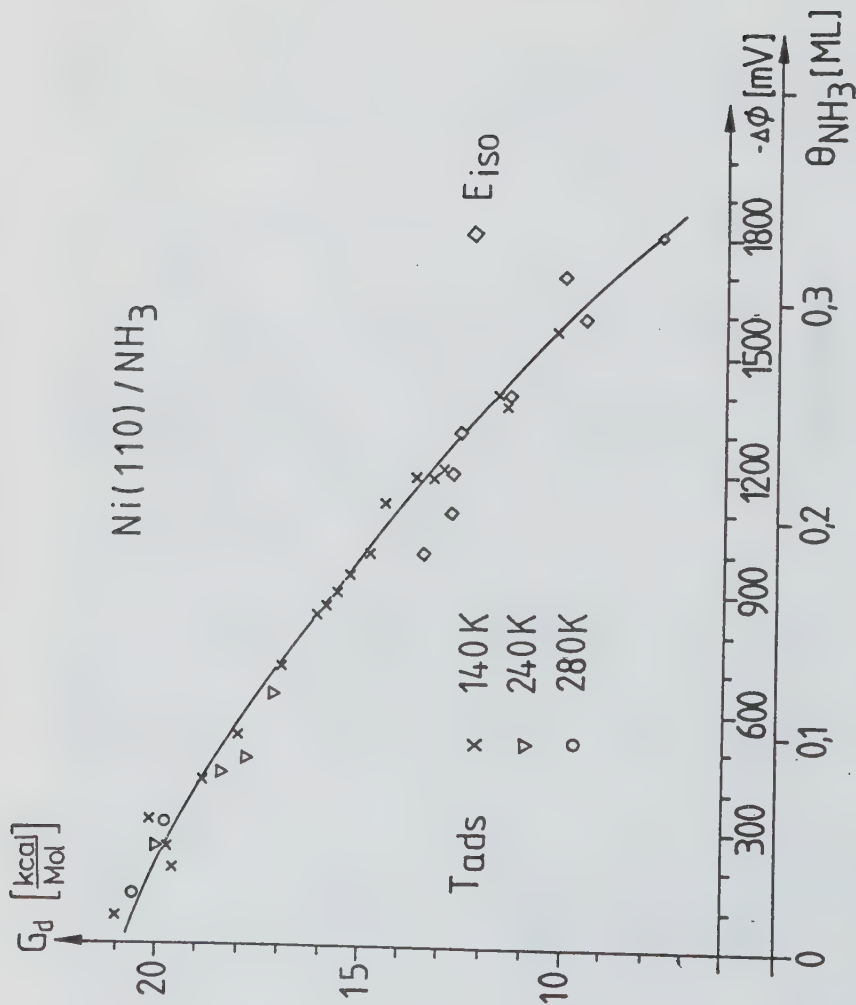


Abb. 4.10. Gibbsche Desorptionsenergie von  $\text{NH}_3$  auf einer  $\text{Ni}(110)$ -Oberfläche

Da

$$46. \quad G_d = H_d - TS$$

und

$$47. \quad H_d = E_{iso} - RT \text{ gelten}$$

sollte bei den geringen Energiebeiträgen, die  $TS$  und  $RT$  liefern  $G_d$  ungefähr so groß wie  $E_{iso}$  sein. Tatsächlich ist dies der Fall, wie die in Abb. 4.10. eingetragenen Werte für  $E_{iso}$  zeigen.  $E_{iso}$  kann aber nur für Bedeckungen oberhalb von etwa 0,15 ML  $NH_3$  erhalten werden, da keine Isothermen im Bereich niedrigerer Bedeckungen ermittelt werden können. Dazu müßten die Isobaren auch bei Temperaturen oberhalb von 300 K aufgenommen werden. Hier verläuft aber die Adsorption von  $NH_3$  nicht mehr reversibel, da dann der Zerfall einsetzt.

In Abb. 4.7. scheinen die Isothermen bis  $p = 1 \cdot 10^{-8}$  torr einen Sättigungswert von  $\Delta\phi$  anzustreben. Oberhalb  $p = 1 \cdot 10^{-8}$  torr steigen sie aber wieder an. Dieses plötzliche Ansteigen der Bedeckung oberhalb eines kritischen Druckes ist charakteristisch für zweidimensionale Kondensation, wie sie bei physikalischer Adsorption vorkommt (40).

Diese zweite Adsorptionsschicht ist auch in Abb. 4.8. zu erkennen. Für die Bedeckung bei  $\Delta\phi = 1800$  mV lassen sich z.B. aus den ermittelten Punkten zwei Geraden konstruieren, wobei die bei höheren Druck flacher ist, entsprechend der geringeren Adsorptionsenergie der Mehrschichtenadsorption. Für  $E_{iso}$  der Adsorption für Mehrschichten erhält man 5 kcal/Mol. Dieser Wert ist vergleichbar mit der Kondensationswärme von  $NH_3$ , die 6,1 kcal/Mol beträgt (77). Da aber  $\Delta\phi \sim n_{of}$  bei hohen  $n_{of}$  nicht mehr gelten kann, kann der Wert für  $E_{iso}$  nur ein Hinweis für die Größenordnung

der Adsorptionsenergie sein. Der Sättigungswert für  $\Delta \phi$  liegt bei 2600 mV. Weitere Druckerhöhung führt zur Erniedrigung des  $\Delta \phi$  Wertes. In (64) wird für  $\Delta \phi$  ein Sättigungswert von 2650 mV berichtet.

#### 4.3.4. Leed Beobachtungen

Nach  $\text{NH}_3$  Adsorption bei 140 K erschienen im Leedbild neben den Grundgitterreflexen bei keiner Bedeckung weitere Reflexe. Auch nach Erwärmung ergab sich bei keiner Temperatur eine Überstruktur.

Elektronenbeschuß der mit  $\text{NH}_3$  belegten Oberfläche veränderte das Beugungsbild ebenfalls nicht.

Diese Beobachtungen bestätigen die Ergebnisse in (65) und (73). In (73) konnte zwar bei  $\theta = 0,25$  ML eine  $c(4 \times 2)$  Überstruktur beobachtet werden, allerdings nur, wenn bei 85 K die Oberfläche mit mehreren  $\text{NH}_3$  Schichten belegt und auf 200 K erwärmt worden war. Nach Belegungen unterhalb einer Monoschicht ( $\theta \approx 0,33$  ML) bildete sich dagegen bei keiner Temperatur eine Überstruktur.

#### 4.3.5. Zusammenfassung und Vergleich

Für  $\text{NH}_3$  Adsorption unterhalb 300 K wurde beobachtet:

- a) Die  $\Delta \phi$  Messungen sind reversibel.
- b) Mit AES läßt sich kein Stickstoffsignal bei Erwärmen auf 400 K nach  $\text{NH}_3$  Adsorption nachweisen.
- c) Das M2 Signal im TDS liegt im Temperaturbereich der Wasserstoffdesorption von Ni (110), die Form entspricht dem  $\beta_1$  und  $\beta_2$  Signal des Wasserstoffes von Ni (110).

Signale, die auf Stickstoff hinweisen, fehlen im TDS.



Daraus ergibt sich, daß  $\text{NH}_3$  unterhalb 300 K molekular adsorbiert und nicht zerfällt.

Dagegen beobachten Grunze et al. (66) und Jacobi et al. (65) oberhalb 150 bzw. 200 K Zerfallsprodukte. Nur bei langen Wartezeiten bei Raumtemperatur konnten auch in der vorliegenden Arbeit Zerfallsprodukte nachgewiesen werden. Der Zerfall von  $\text{NH}_3$  ist thermisch aktiviert. Offensichtlich waren hier in dieser Arbeit die Zerfallsraten bei Temperaturen unterhalb von 300 K zu gering, um mit TDS, AES und  $\Delta\phi$  innerhalb einer Stunde Zerfallsprodukte nachzuweisen. Auch neuere Arbeiten berichten, daß  $\text{NH}_3$  unterhalb 300 K nicht zerfällt (56, 73, 78).

Die Richtung des Dipolmomentes spricht dafür, daß  $\text{NH}_3$  molekular über das freie Elektronenpaar des Stickstoffes an das Metall gebunden wird.

Auch bei anderen Metallen, Fe, Ir, Pt (30, 79, 80) liegt bei  $\text{NH}_3$  Adsorption dieser Bindungsmechanismus vor. Allerdings findet keine Ladungsübertragung von  $\text{NH}_3$  auf Nickel statt, da das Dipolmoment des  $\text{NH}_3$ ,<sub>ad</sub> Komplexes etwa so groß wie das von gasförmigen  $\text{NH}_3$ , (1,47 D, (81)) ist.

Die Isothermen weisen oberhalb  $p = 1 \cdot 10^{-8}$  auf Mehrschichtenadsorption von  $\text{NH}_3$  hin, wie auch in (66, 56, 73) berichtet. Es könnte auch nur eine zweite  $\text{NH}_3$  Schicht sein, wie Jacobi et al. (65) sie durch ARUPS von der Mehrschichtenadsorption unterscheiden können. Die Bindung der zweiten  $\text{NH}_3$  Schicht erfolgt über Wasserstoffbrückenbindungen, wie Fisher und Mitchell aus EELS folgern (82).

Damit hat  $\mu$  in der zweiten Schicht die gleiche Richtung wie  $\mu$  von  $\text{NH}_3$  in der ersten, was die weitere Erniedrigung von bei Mehrschichtenadsorption bewirkt.

Die konstante Erniedrigung von  $\phi$  bei konstanten  $p$  bis fast zur Sättigung kann durch einen konstanten Haftkoeffizienten  $s \approx 0,25$  erklärt werden, in (56) wird  $s$  zu 0,2 abgeschätzt. Auf Ni (111) ist  $s$  ebenfalls konstant (63).

Die Bedeckung nach Sättigung bei 150 K kann auf Ni (110) zu  $0,35 \pm 10$  % Monolagen abgeschätzt werden, etwa ein Wert wie in (56).

Vermutlich liegt bei dieser Bedeckung noch keine Mehrschichtenadsorption von  $\text{NH}_3$  vor. Erstaunlich groß ist die Bedeckung auf Ni (111) für eine Monoschicht  $\text{NH}_3$ , nämlich  $\theta = 1$  ML (63, 54). Auf Ni (100) bildet sich oberhalb  $\theta = 0,2$  ML eine zweite  $\text{NH}_3$ -Schicht aus.

Die geringen  $\theta$  Werte für eine Monoschicht  $\text{NH}_3$  auf Ni (100) und (110) lassen sich durch starke repulsive Kräfte der  $\text{NH}_3$  Moleküle untereinander erklären. Somit ist auch das breite Desorptionssignal von  $\text{NH}_3$  verständlich. Bei fortschreitender Desorption nimmt die Adsorptionsenergie der noch verbleibenden  $\text{NH}_{3,\text{ad}}$  Teilchen zu, da die abstoßende Wechselwirkung von benachbarten  $\text{NH}_3$  Molekülen wegfällt. Bei Ni (111) sollte die abstoßende Wechselwirkung untereinander geringer sein, da eine hohe Bedeckung möglich ist. Dementsprechend sind auch die Desorptionssignale von  $\text{NH}_3$  schmaler (63).

Redondo et al. (54) berechneten in Übereinstimmung mit experimentellen Spektren die Desorptionsenergie für  $\text{NH}_3$  auf Ni (111) zu  $(21 - 3,7 \theta)$  kcal/Mol. Die abstoßende Wechselwirkung der  $\text{NH}_3$  Moleküle untereinander ist also auf Ni (110) wesentlich größer als auf Ni (111), wie die Abhängigkeit zwischen  $G_d$  und  $\theta$ , siehe Abb. 4.10., zeigt.

#### 4.4. $\text{NH}_3$ Adsorption und Zerfall auf einer Ni (110)-Oberfläche bei Temperaturen oberhalb 300 K

##### 4.4.1. Auger Untersuchungen

Die Ergebnisse aus Abschnitt 4.3. zeigen, daß Ammoniak bei Adsorptionstemperaturen unterhalb 300 K nicht zerfällt. Nach Erwärmen einer mit  $\text{NH}_3$  belegten Oberfläche auf 380 K entstand kein Zerfallsprodukt. Wurde dagegen Ammoniak bei Proben Temperaturen zwischen 300 und 660 K angeboten, so traten nach Dosen von 5L  $\text{NH}_3$  in den Augerspektren die Signale des Stickstoffes auf. Erst nach Erwärmen auf 850 K lag wieder die reine Oberfläche vor. Offensichtlich zerfiel ein geringer Teil des adsorbierten Ammoniaks, während der größere Teil des adsorbierten Ammoniaks wieder desorbierte. Die Gesamtmenge  $N_A$  der möglichen Zerfallsprodukte  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  ( $x = 0, 1, 2$ ) auf der Oberfläche kann durch das Verhältnis der Augersignale des Stickstoffes bei 385 eV zu dem von Ni bei 848 eV, ( $= y$ ), bzw. zu dem von Ni bei 716 eV abgeschätzt werden, ( $= z$ ), siehe Abschnitt 4.3.2. In Abb. 4.11. ist ein Augerspektrum von Ni (110) dargestellt, das sich ergab, nachdem Ammoniak über 6000 s hinweg bei einem Druck von  $p = 5 \cdot 10^{-8}$  torr angeboten wurde. Die Proben Temperatur während der Adsorption betrug 440 K. Unter diesen Bedingungen konnte die höchste Bedeckung von  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  ( $x = 0, 1, 2$ ) auf Ni (110) erreicht werden. Die Aufnahme des Augerspektrums in Abb. 4.11. erfolgte nach Beendigung des Adsorptionsexperiments und nachfolgender Erwärmung auf 640 K während des Abkühlens der Probe. Die Temperatur bei der Registrierung des Spektrums lag also weit über der Adsorptionstemperatur des Ammoniaks, so daß das Stickstoffsignal im Augerspektrum nur von der Menge des Produktes herrühren kann, das aus dem  $\text{NH}_3$  Zerfall bei 440 K entstand.

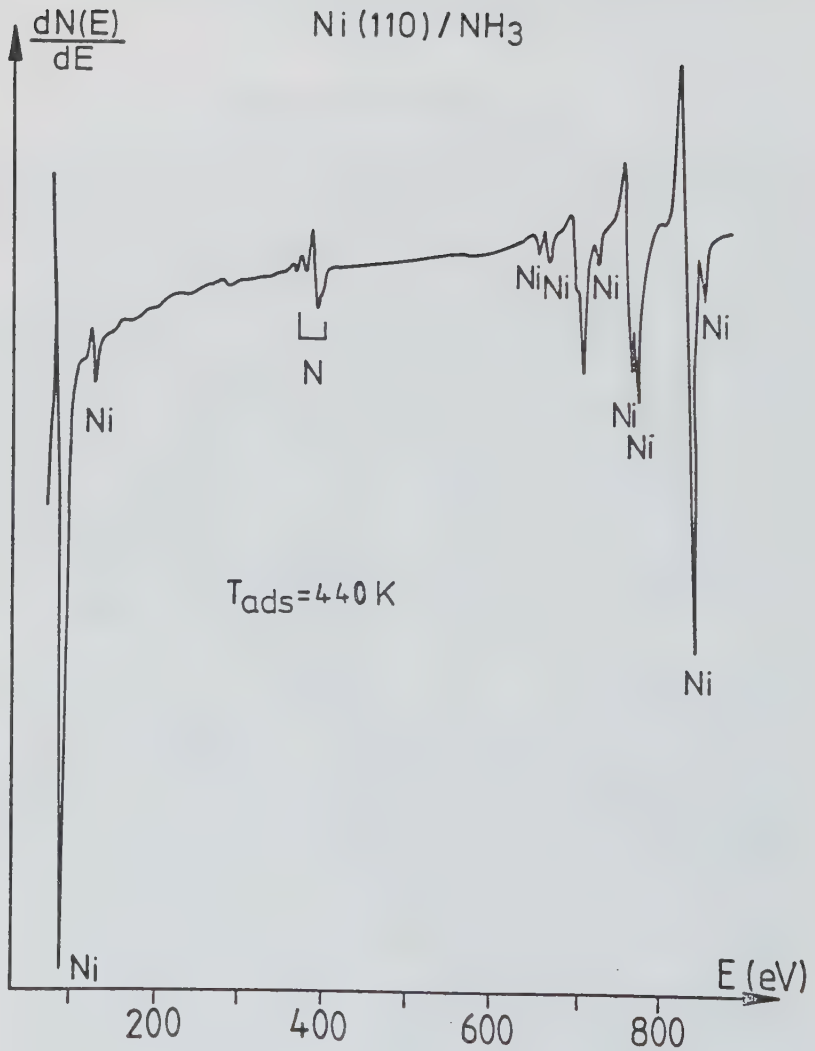


Abb. 4.11. Augerspektrum einer Ni (110)-Oberfläche nach Angebot von 300 L NH<sub>3</sub> bei 440 K

Wurden Augerspektren nacheinander unterhalb 400 K aufgenommen wuchs das Stickstoffsignal rasch an. Offensichtlich zerfiel jetzt aus dem Restgas adsorbiertes  $\text{NH}_3$  durch den Elektronenbeschuß. Deswegen erfolgten alle Augermessungen die zur Bestimmung der  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  ( $x = 0, 1, 2$ ) Mengen herangezogen wurden, bei einer Probertemperatur oberhalb von 500 K. Die Verhältnisse der Augersignale in Abb. 4.11. betragen für  $y = 0,14$  und für  $z = 0,50$ . In Abschnitt 4.3.2. wurde für  $y = 0,15$  bzw.  $z = 0,61$  die Stickstoffbedeckung gerade zu  $0,5 \text{ ML}$  angenommen,  $1 \text{ ML} = 1,14 \cdot 10^{15} \text{ Atome/cm}^2$ . Daraus folgt, daß nach einem Angebot von  $300 \text{ L NH}_3$  bei  $440 \text{ K}$  ungefähr  $0,45 \pm 10 \%$  Monolagen an Zerfallsprodukten  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  ( $x = 0, 1, 2$ ) entstanden.

#### 4.4.2. Thermische Desorptionsspektren

##### 4.4.2.1. Desorptionssignale nach $\text{NH}_3$ Zugaben im Temperaturbereich von 300 bis 350 K

Das Zerfallsprodukt, welches durch AES Aufnahmen nachgewiesen wurde, soll mit Hilfe thermischer Desorptionsspektren näher charakterisiert werden. In Abb. 4.12. sind die Desorptionsspektren von Wasserstoff (Masse 2) nach  $\text{H}_2$  Adsorption mit denen nach  $\text{NH}_3$  Adsorption bei  $342 \text{ K}$  verglichen.

Die Desorptionsspektren a bis e in Abb. 4.12. wurden mit einer Heizgeschwindigkeit von  $B = 5 \text{ K/s}$  unter folgenden Bedingungen aufgenommen:

- a) Adsorption von  $30 \text{ L NH}_3$  ( $1 \cdot 10^{-7} \text{ torr} \times 300 \text{ s}$ ) bei  $342 \text{ K}$
- b) Adsorption von  $0,1 \text{ L H}_2$  bei  $178 \text{ K}$
- c) Adsorption von  $48 \text{ L NH}_3$  ( $1 \cdot 10^{-7} \times 480 \text{ s}$ ) bei  $342 \text{ K}$
- d) Adsorption von Restgas bei  $342 \text{ K}$
- e) Adsorption von  $3 \text{ L H}_2$  bei  $160 \text{ K}$  auf einer Oberfläche, die mit  $0,20 \text{ ML}$  Zerfallsprodukten bedeckt war.

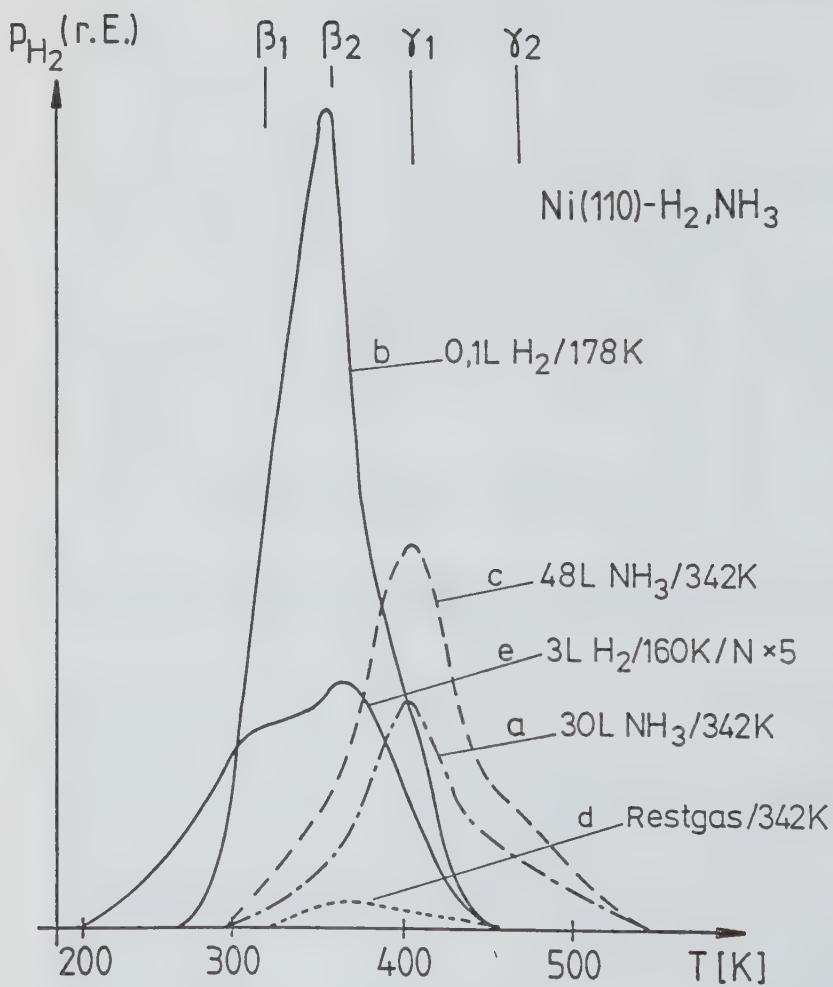


Abb. 4.12. Wasserstoffdesorption nach verschiedenen Angeboten von  $NH_3$  und  $H_2$

Nach Beendigung des  $\text{NH}_3$  Angebotes wurde die Probe schnell auf etwa 295 K abgekühlt. Die Adsorption von Wasserstoff bei 178 K wurde zwischen den beiden  $\text{NH}_3$  Adsorptionsexperimenten durchgeführt, damit bei allen Desorptionsmessungen von a bis e die Pumpgeschwindigkeit des Systems für Wasserstoff ungefähr gleich war. Waren nämlich die Kühlschlangen noch nicht mit  $\text{NH}_3$  gesättigt, lag die Pumpgeschwindigkeit des Systems für Wasserstoff merklich höher. Ein Vergleich der Menge des desorbierten Wasserstoffes nach einer Wasserstoffadsorption mit der Menge des Wasserstoffes aus einem  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  ( $x = 2, 1$ ) Zerfall wäre damit nicht möglich.

Die Spektren a und c in Abb. 4.12. zeigen, daß nach  $\text{NH}_3$  Zugabe bei 342 K die Wasserstoffdesorption bei ungefähr 410 K ein Maximum besitzt und erst bei 540 K beendet ist. Gegenüber der Wasserstoffadsorption treten nach  $\text{NH}_3$  Angebot bei 342 K neue Desorptionszustände des Wasserstoffes auf.

Vor Aufnahme des Spektrums e wurde die Probe folgendermaßen präpariert: 120 L  $\text{NH}_3$  wurden bei 342 K angeboten, anschließend wurde auf 600 K erwärmt, so daß die Wasserstoffdesorption bei 540 K beendet war. Die Bedeckung der Oberfläche mit einem noch unbekannten Zerfallsprodukt betrug etwa 0,20 ML. Dieser Oberfläche wurden jetzt 3 L  $\text{H}_2$  bei 160 K angeboten. Der Maßstab für den Partialdruck der anschließenden Desorption e ist fünfmal so klein wie bei den Spektren a bis d. Die Desorptionszustände des Wasserstoffes in Spektrum e stimmen mit den  $B_1$  und  $B_2$  Zuständen des Wasserstoffes auf der reinen Ni (110)-Oberfläche überein. Die Ausbildung des  $\alpha$  Desorptionszustandes wurde durch das Zerfallsprodukt  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  ( $x = 0, 1, 2$ ) offenbar unterdrückt. Wasserstoffdesorption oberhalb von 440 K wird nicht beobachtet. Für atomar adsorbierten Wasserstoff werden also durch  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  ( $x = 0, 1, 2$ ) auf Ni (110) keine neuen Adsorptionsplätze induziert. Der Wasserstoff der nach  $\text{NH}_3$  Angebot bei 342 K oberhalb dieser Temperatur desorbiert, entsteht somit durch Zerfall von  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  ( $x = 2, 1$ ). Die Desorptionsrate ist durch

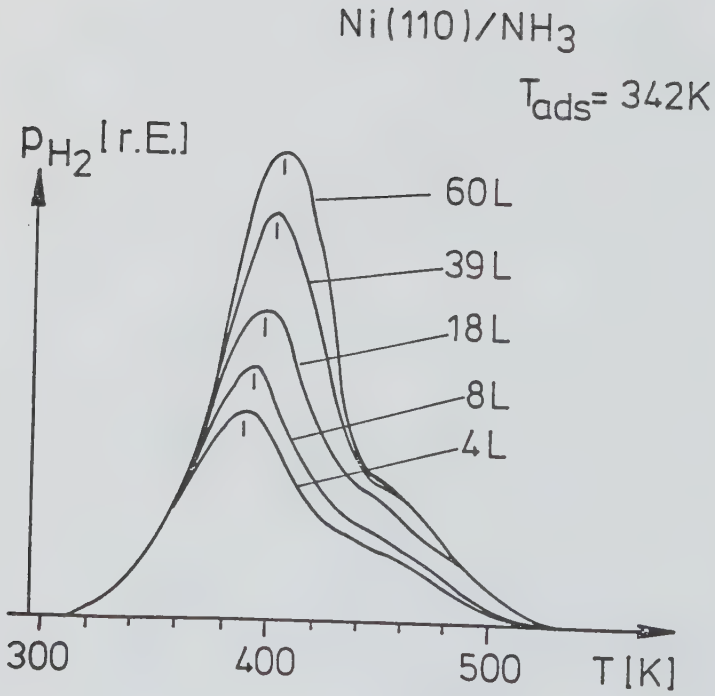
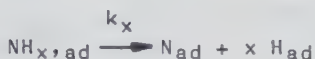


Abb. 4.13. Wasserstoffdesorption nach  $\text{NH}_3$  Angebot bei 342 K



die Geschwindigkeit des  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  Zerfalles



bestimmt, da die Rekombination von adsorbierten Wasserstoff:



bei diesen Temperaturen schnell abläuft und die Rate der Wasserstoffdesorption oberhalb 342 K nicht kontrolliert.

Das Maximum der Wasserstoffdesorption, deren Rate durch den Zerfall von  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  ( $x = 1, 2$ ) bestimmt ist, verschiebt sich mit wachsender  $\text{NH}_3$  Dosis bzw.  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  ( $x = 1, 2$ ) Bedeckung von 390 auf 410 K, siehe Abb. 4.13. Die Bedeckung an Zerfallsprodukten wurde bei 600 K durch AES bestimmt. Die Form der Desorptionskurven in Abb. 4.13. legt nahe, daß es sich um zwei nicht gut aufgelöste Desorptionszustände handelt. Der 1. Zustand,  $\gamma_1$ , besitzt ein Maximum der Desorptionsrate bei etwa 390 - 410 K, der zweite Zustand,  $\gamma_2$ , bei etwa 450 - 460 K.

#### 4.4.2.2. Desorptionssignale nach $\text{NH}_3$ Zugaben oberhalb Temperaturen von 350 K

Bei Adsorptionstemperaturen zwischen 350 K und 440 K lassen sich höhere Bedeckungen an Zerfallsprodukten erreichen als nach entsprechendem  $\text{NH}_3$  Angebot bei 342 K. Da aber bei diesen Temperaturen bereits ein Teil des  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  ( $x = 1, 2$ ) zerfällt, kann in den anschließenden thermischen Desorptionsspektren der Masse 2 nicht mehr der gesamte Wasserstoff aus dem  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  ( $x = 1, 2$ ) Zerfall erfaßt werden.

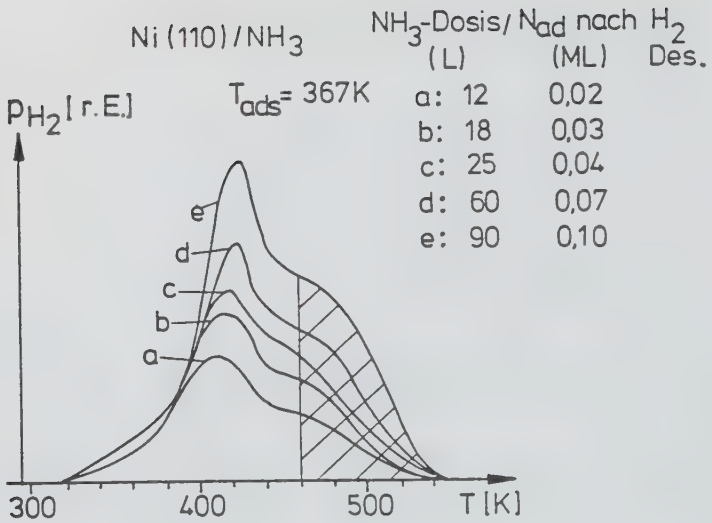


Abb. 4.14. Wasserstoffdesorption nach NH<sub>3</sub> Angebot bei 342 K

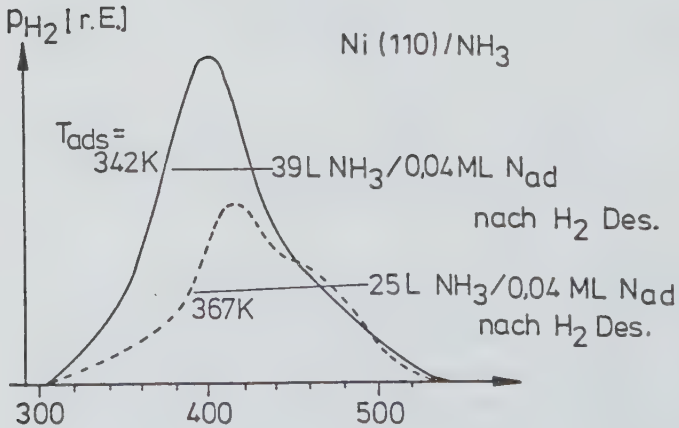


Abb. 4.15. Vergleich der Wasserstoffdesorption nach NH<sub>3</sub> Angebot bei 342 und 367 K

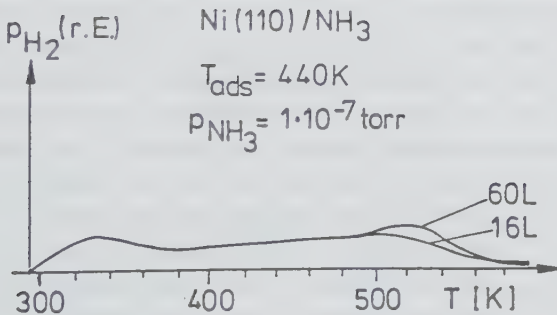
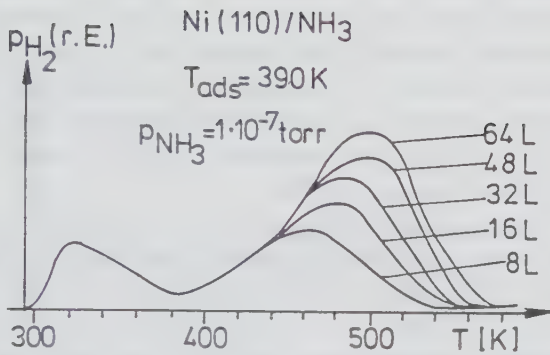


Abb. 4.16. Wasserstoffdesorption nach NH<sub>3</sub> Angebot bei 390 bzw. 440 K

Die Desorptionsspektren der Masse 2 in Abb. 4.14. wurden nach  $\text{NH}_3$  Angebot bei 367 K mit  $B = 5 \text{ K/s}$  aufgenommen. Der  $\text{NH}_3$ -Druck während der Zugabe betrug  $1 \cdot 10^{-7} \text{ torr}$ . Nach der Adsorption wurde schnell auf unter 300 K abgekühlt, so daß kein weiteres Ammoniak aus dem Restgas zerfiel. Nach Desorption des Wasserstoffes wurde bei ungefähr 600 K die Menge des auf der Oberfläche zurückgebliebenen Stickstoffes durch Augerspektren bestimmt.

Natürlich ist in den thermischen Desorptionsspektren der Abb. 4.14. nur noch ein kleiner Anteil des  $\gamma_1$ -Signals zu sehen. Deutlicher aber, als nach  $\text{NH}_3$  Angebot bei 342 K läßt sich jetzt wegen der größeren Bedeckung an Zerfallsprodukten die Desorption des Wasserstoffes im  $\gamma_2$ -Signal zwischen 440 und 540 K verfolgen. Der  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  ( $x = 1, 2$ ) Zerfall läuft also sicher in zwei verschiedenen Schritten ab.

Abb. 4.15. zeigt die Desorptionsspektren nach Adsorption von 39 L  $\text{NH}_3$  bei 342 K und 25 L  $\text{NH}_3$  bei 367 K. In beiden Fällen betrug die Stickstoffbedeckung nach der Wasserstoffdesorption 0,04 ML. Die Wasserstoffmenge, die oberhalb 440 K desorbiert, ist in beiden Fällen gleich groß. Auch bei einer Adsorptionstemperatur von 367 K läuft offensichtlich der zweite Schritt des  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  ( $x = 1, 2$ ) Zerfalles noch nicht ab. Auch die Menge des Wasserstoffes aus dem zweiten Schritt wächst mit steigender Bedeckung an, siehe Abb. 4.14.

Bei Adsorptionstemperaturen von 390 und 440 K setzt während der Adsorption auch bereits der zweite Schritt des  $\text{NH}_x$  Zerfalles ein, wie aus den Flächen unter den Desorptionsspektren der Abb. 4.16. zu sehen ist. Der Druck während der  $\text{NH}_3$  Zugabe betrug  $1 \cdot 10^{-7} \text{ torr}$ . Nach der Adsorption wurde auf 300 K abgekühlt. Das Wasserstoffsignal bei 320 K in Abb. 4.16. kann durch Adsorption von Wasserstoff aus dem Restgas erklärt werden. Oberhalb einer Temperatur von 440 K kann in Abb. 4.16. das  $\gamma_2$  Wasserstoffsignal beobachtet werden. Das  $\gamma_1$  Signal, das auf Grund des ersten Zerfallschrittes von  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  ( $x = 1, 2$ ) entsteht, fehlt in Abb. 4.16.

Nach  $\text{NH}_3$  Zugabe bei 450 K ließ sich keine Wasserstoffdesorption mehr nachweisen. Nur noch Stickstoff lag nach Desorption von  $\text{H}_2$  aus dem  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  Zustand auf der Oberfläche vor, wie sich aus den Augerspektren und den thermischen Desorptionsspektren der Masse 14 und 28 ergab, siehe Abb. 4.26a-c in Abschnitt 4.4.8.1.

#### 4.4.2.3. Abschätzung der Wasserstoffmenge aus dem $\text{NH}_{x,\text{ad}}$ ( $x = 1, 2$ ) Zerfall

Zur Abschätzung der Gesamtmenge des Wasserstoffes, der aus dem  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  ( $x = 1, 2$ ) Zerfall entsteht, wurden die Flächen unter den  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  Desorptionssignalen mit den Flächen unter den Desorptionssignalen verglichen, die sich nach Adsorption von Wasserstoff bei 178 K ergaben. Abb. 4.12b. zeigt die Desorption des Wasserstoffes nach Zugabe von 0,1 L Wasserstoff bei 178 K. Nach Penka (33) beträgt die adsorbierte Wasserstoffmenge unter diesen Bedingungen 0,15 ML  $\text{H}_{\text{ad}}$ . Die Flächen unter den  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  Signalen des Wasserstoffes in Abb. 4.12a bzw. 4.12c entsprechen somit einer Menge von 0,05 ML bzw. 0,08 ML  $\text{H}_{\text{ad}}$ . Die Stickstoffmenge auf der Oberfläche, die nach dem  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  ( $x = 1, 2$ ) Zerfall durch Augerspektren bestimmt wurde, betrug 0,034 bzw. 0,055 ML  $\text{N}_{\text{ad}}$ . Also verhält sich die Wasserstoffmenge aus dem  $\text{NH}_x$  Zerfall zur Stickstoffmenge ungefähr wie 1,5 zu 1. Weitere Vergleiche lieferten ähnliche Werte.

Damit kann angenommen werden, daß bei Adsorption von  $\text{NH}_3$  im Temperaturbereich von 300 bis 350 K Überwiegend  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  entsteht. Da bereits während der  $\text{NH}_3$  Zugabe bei 342 K ein Teil des entstehenden  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  zerfällt, ist verständlich, daß das Verhältnis der Wasserstoffmenge aus den  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  Signalen zur Stickstoffmenge kleiner als 2 ist. Wählt man aber niedrigere Adsorptionstemperaturen, um den  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  Zerfall zu vermeiden, kann kaum noch ein Zerfall von  $\text{NH}_3$  beobachtet werden.

Um die Menge des Wasserstoffes abzuschätzen, der im 2. Schritt des  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  ( $x = 1, 2$ ) Zerfalles entsteht, wurden in Abb. 4.14. die Flächen unter den  $\gamma_2$  Signalen im Temperaturbereich von 460 bis 540 K ermittelt. Als Vergleich diente wieder das Spektrum b aus Abb. 4.12. Anhand von Abb. 4.14. läßt sich vermuten, daß das Maximum eines  $\gamma_2$  Signales ungefähr bei 460 K liegt. Somit sind die in Abb. 4.14. schraffierten Flächen mit zwei multipliziert ein ungefähres Maß für die Menge des Wasserstoffes aus dem 2.  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  ( $x = 1, 2$ ) Zerfallsschritt. Falls die Desorption nach 1. Ordnung verläuft, entsteht durch Multiplikation mit 2 natürlich ein Fehler, da die Signale bei Desorption nach 1. Ordnung nicht symmetrisch sind. Mit diesen Vereinfachungen ergibt sich z.B., daß nach Dosen von 12 L  $\text{NH}_3$  bei 367 K die Wasserstoffmenge aus dem 2. Schritt des  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  ( $x = 1, 2$ ) Zerfalles 0,012 ML  $\text{H}_{\text{ad}}$ , nach 60 L  $\text{NH}_3$  0,035 ML  $\text{H}_{\text{ad}}$  und nach 90 L  $\text{NH}_3$  0,05 ML  $\text{H}_{\text{ad}}$  entspricht. Die verbleibende Stickstoffmenge auf der Oberfläche nach dem Zerfall von  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  ( $x = 2, 1$ ) ist in Abb. 4.14. ebenfalls eingetragen. Man erkennt, daß das Verhältnis der Wasserstoffmenge aus dem 2. Schritt des  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  ( $x = 2, 1$ ) Zerfalles zur Stickstoffmenge immer kleiner als 1 ist, etwa 0,5 bis 0,7.

#### 4.4.3. Messung der Austrittsarbeit

Die Änderung der Austrittsarbeit während des Aufheizens der Probe, ( $\theta = 5 \text{ K/s}$ ), nach verschiedenen  $\text{NH}_3$  Zugaben bei 342 K und nach  $\text{NH}_3$  Zugabe bei 300 K kann in Abb. 4.17. verglichen werden. Nach Zugabe von 15 L  $\text{NH}_3$  bei 300 K nimmt die Austrittsarbeit beim Erwärmen zu, oberhalb 380 K liegt gegenüber der Austrittsarbeit der reinen Oberfläche keine Änderung vor. Also bildete sich kein Zerfallsprodukt, wie es auch aus den thermischen Desorptionsspektren hervorging. Der Anstieg der Austrittsarbeit nach Zugabe von  $\text{NH}_3$  bei 342 K, siehe Abb. 4.17b-d erfolgt bei Erwärmung wesentlich flacher

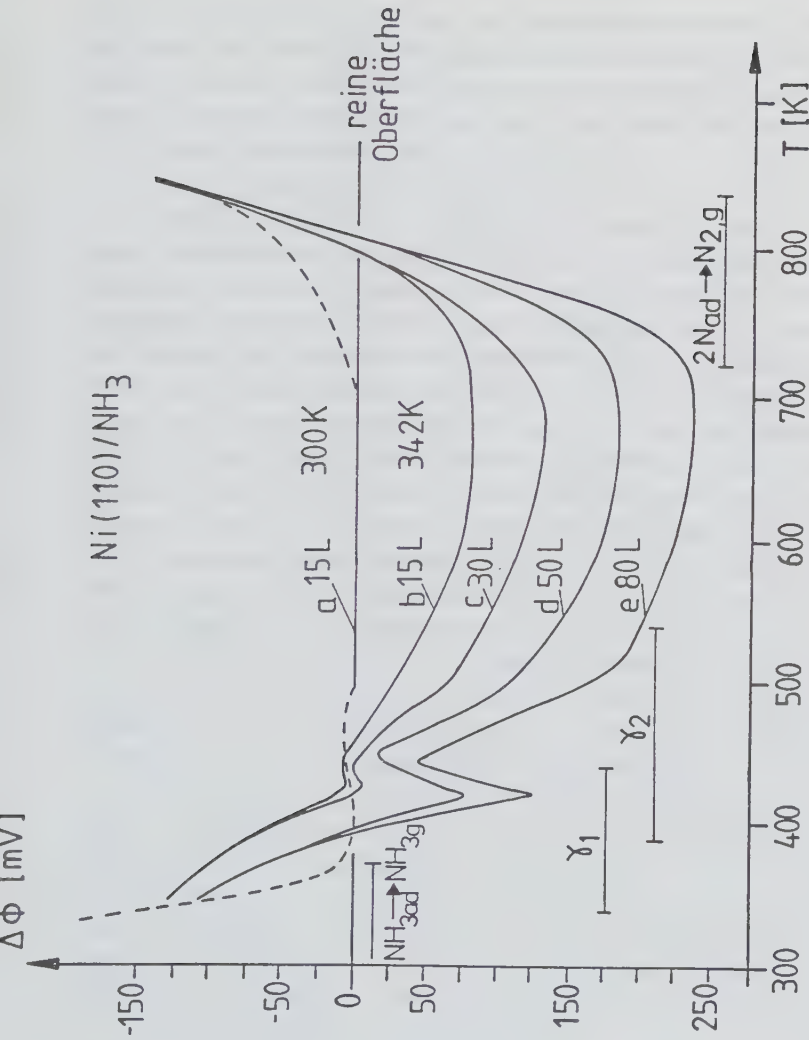


Abb. 4.17. Der Verlauf der Austrittsarbeit als Funktion der Temperatur nach  $\text{NH}_3$  Angebot bei verschiedenen Temperaturen

als in a. Auch erhöht sich bei weiterem Erwärmen die Austrittsarbeit gegenüber der reinen Oberfläche. In Übereinstimmung mit den thermischen Desorptionsspektren und mit den Augeraufnahmen weist auch die Austrittsarbeit nach  $\text{NH}_3$  Zugaben bei 342 K auf das Entstehen eines Zerfallsproduktes hin.

Zwei deutlich getrennte Bereiche der Austrittsarbeitsänderung sind in den Abb. 4.17. b-d zu erkennen. Der erste liegt im Temperaturbereich von 342 bis 420 K, der zweite zwischen 440 und 510 K. Oberhalb 510 K steigt die Austrittsarbeit nur noch langsam an. Die beiden steilen Anstiege der Austrittsarbeit in Abb. 4.17. liegen im Temperaturbereich der beiden Zerfallsschritte des  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  ( $x = 1, 2$ ). Oberhalb von etwa 740 K beeinflusste die Elektronenemission der Heizdrähte die Messung der Austrittsarbeit, wie am Verlauf von a festzustellen ist. Trotzdem kann der starke Abfall der Kurven b bis e oberhalb 740 K durch die einsetzende Desorption des Stickstoffes von Ni (110) gedeutet werden. Der kurzzeitige Abfall der Austrittsarbeit beim Erwärmen im Temperaturbereich von 420 bis 440 K um maximal 75 mV entsteht vielleicht dadurch, daß die Austrittsarbeit bis 420 K auch wegen der Rekonstruktion der Ni (110)-Oberfläche ansteigt, die durch adsorbierten Wasserstoff hervorgerufen wird. Desorbiert dieser Wasserstoff, der sowohl aus dem Restgas als auch durch den Zerfall von  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  ( $x = 3, 2, 1$ ) geliefert wird, so fällt die Austrittsarbeit ab. Erst das Auftreten von adsorbierten Stickstoff auf der Fläche bewirkt wieder einen Anstieg der Austrittsarbeit. Vor allem ein Vergleich mit der Austrittsarbeit von  $\text{FeNi}_3$  (110) nach entsprechenden  $\text{NH}_3$  Dosen spricht für diese Annahme (vgl. Abschnitt 5.4.). Wie in Abschnitt 5.4. festgestellt wird, liegen auf der Ni (110)- und  $\text{FeNi}_3$  (110)-Oberfläche nach  $\text{NH}_3$  Zerfall bei entsprechenden Temperaturen die gleichen Oberflächenspezies vor. Trotzdem verläuft die Austrittsarbeit beim Erwärmen für beide Oberflächen bis zu einer Temperatur von 420 K unterschiedlich.



Der Grund dafür könnte eben sein, daß adsorbierter Wasserstoff nur auf Ni (110) nicht dagegen auf FeNi<sub>3</sub> (110) eine Rekonstruktion der Oberfläche hervorruft.

#### 4.4.4. Leed Untersuchungen

Bei der Adsorption und dem Zerfall von NH<sub>3</sub> auf Ni (110) bildete sich eine p (2 x 3) Struktur, wenn die Bedeckung der Zerfallsprodukte mindestens 0,07 ML betrug und die Probe auf 410 K erwärmt wurde. Nach kurzem Hochheizen auf 520 K wurden die Reflexe des Leedbildes wesentlich schärfer. Da oberhalb 540 K keine Wasserstoffdesorption mehr erfolgte, sondern oberhalb 720 K Stickstoff von der Oberfläche desorbierte, ist die p (2 x 3) Struktur offensichtlich mit atomar adsorbierten Stickstoff verknüpft. Auch Klauber et al. (73) beobachteten nach Elektronenbeschuß und anschließendem Erwärmen auf 500 K eine p (2 x 3) Struktur, die von atomar adsorbierten Stickstoff herrührt. Nach Grunze et al. (32) entsteht bei dissoziativer Stickstoffadsorption auf Ni (110) diese p (2 x 3) Struktur ebenfalls erst oberhalb 500 K. So kann also unterhalb 500 K nach der Adsorption und dem Zerfall von NH<sub>3</sub> auf Ni (110) bereits atomar adsorbierter Stickstoff vorliegen, ohne daß eine p (2 x 3) Überstruktur im Leedbild erscheint. Price et al. (74) fanden nach NO Adsorption und Zerfall, Roman und Riwan (72) nach N<sub>2</sub><sup>+</sup> Ionen Implantation auf Ni (110) diese p (2 x 3) Stickstoffüberstruktur. Als optimale Bedeckung für diese p (2 x 3) Struktur geben die Autoren in (74) 0,25 ML N<sub>ad</sub> die in (72) dagegen 0,5 ML N<sub>ad</sub> an, wobei 1 ML gleich  $1,14 \cdot 10^{15}$  A/cm<sup>2</sup> ist. Das Verhältnis des Augersignales von Stickstoff bei 385 eV zu dem des Nickels bei 848 eV beträgt in (72) bei der optimalen Bedeckung 0,15. Dieser Wert wird in der vorliegenden Arbeit zur Bestimmung der NH<sub>x,ad</sub> (x = 0, 1, 2, 3) Bedeckung verwendet. Das in (72, 73) vorgeschlagene Strukturmodell für Stickstoffe auf Ni (110) p (2 x 3) Überstruktur ist in Abb. 4.18. dargestellt.

Nach Elektronenbeschuß von  $\text{NH}_3$ , das in mehreren Schichten auf Ni (110) adsorbiert war, erhielten Klauber et al. (73) nach Erwärmen auf 375 K eine  $c(2 \times 2)$  Struktur, die von  $\text{NH}_2$ , ad gebildet wurde. Diese Struktur konnte, wie in der Arbeit von Wagemann (78), nach Adsorption und dem Zerfall von  $\text{NH}_3$  bei keiner Temperatur beobachtet werden. Vermutlich lag eine zu geringe Bedeckung einer möglichen  $\text{NH}_2$  ad Spezies vor, nämlich nur 0,26 ML. Die optimale Bedeckung für die in (73) vorgeschlagene  $c(2 \times 2)$  Struktur beträgt dagegen 0,5 ML. Eine  $(1 \times 2)$  Streifenstruktur, die nach Adsorption bei 342 K bisweilen beobachtet wurde, entstand durch adsorbierten Wasserstoff, der eine Rekonstruktion der Ni (110)-Oberfläche hervorruft, vgl. Penka (33).

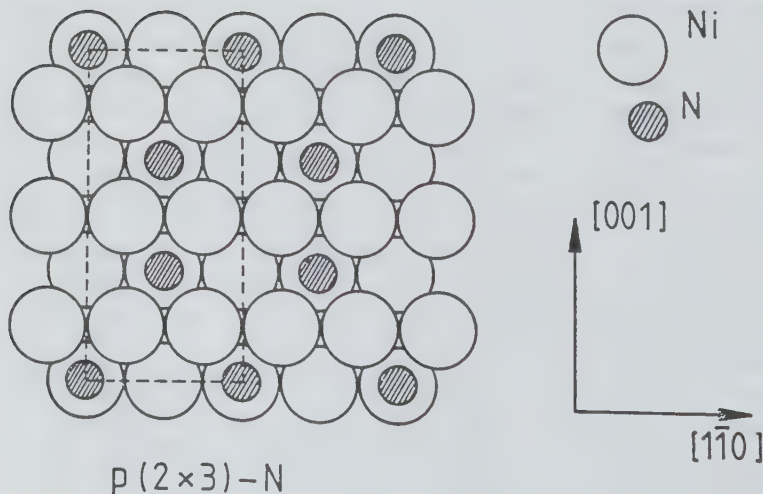


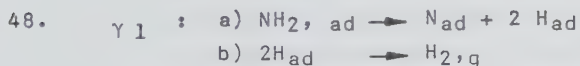
Abb. 4.18. Strukturmodell für Stickstoff auf einer Ni (110)-Oberfläche

#### 4.4.5. Reaktionsschema des $\text{NH}_3$ Zerfalles

Nach den vorliegenden Ergebnissen können drei verschiedene Zerfallsprodukte des Ammoniaks auf der Oberfläche isoliert werden.

Nach Adsorptionstemperaturen von 300 bis 350 K liegt  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  vor, wie die Wasserstoffmenge zeigt, die durch die weiteren Zerfallsschritte beim anschließenden Aufheizen bis 540 K entsteht. Das ermittelte Verhältnis dieser Wasserstoffmenge zur verbleibenden Stickstoffmenge auf der Oberfläche beträgt ungefähr 1,5. Es ist nicht auszuschließen, daß neben  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  auch etwas  $\text{NH}_{\text{ad}}$  nach der Adsorption bei 342 K auftritt. Klauber et al. (73) schließen aus ESDIAD Ergebnissen, daß  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  bei einer Temperatur von 342 K vorliegt, nachdem  $\text{NH}_{3,\text{ad}}$  durch Elektronenbeschuß zerstört wurde. Wagemann (78) konnte durch HREELS Messungen nachweisen, daß bei dieser Adsorptionstemperatur neben  $\text{NH}_{3,\text{ad}}$  nur  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  auf der Oberfläche vorliegt.

Der Zerfall von  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  erfolgt in zwei unterscheidbaren Schritten, erkenntlich am  $\gamma_1$ -Signal des Wasserstoffes, dessen Maximum bei ungefähr 410 K und am  $\gamma_2$ -Signal des Wasserstoffes, dessen Maximum bei 460 K liegt. Nach Klauber et al. (73) sollte folgendes Reaktionsschema das Entstehen der  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  Signale erklären:



Beide Desorptionssignale entstünden nach diesem Vorschlag also aus dem Zerfall der Oberflächenspezies  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  durch zwei verschieden schnelle Konkurrenzreaktionen.

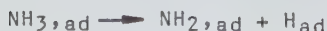
Folgende Beobachtung widerspricht dem vorgeschlagenen Schema. Nach Adsorption des Ammoniaks im Temperaturbereich von 390 bis 440 K konnte nur das  $\gamma_2$  Signal, kein  $\gamma_1$  Signal nachgewiesen werden, siehe Abb. 4.16. Falls aber das  $\gamma_2$  Signal nach Gleichung 49 durch den Zerfall von  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  entsteht, so sollte nach Adsorption bei 390 oder 440 K und anschließendem Abkühlen auf 300 K das entstandene  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  beim Aufheizen auch nach Gleichung 48 zerfallen und das  $\gamma_1$  Signal liefern. Dies war aber nicht der Fall. Der Zerfall einer einzigen Oberflächenspezies,  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$ , kann also nicht das Entstehen von zwei Wasserstoffsignalen erklären. Ursache für die  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  Signale sind demnach zwei verschiedene Oberflächenspezies. Nimmt man an, daß die  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  Signale aus dem Zerfall zweier verschieden stark gebundener  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  Spezies herrühren, so sollten sich die beiden Spezies auf der Oberfläche je nach der Adsorptionstemperatur verschieden schnell bilden. Tatsächlich beobachtet man aber, daß das Verhältnis der Wasserstoffmenge aus dem  $\gamma_2$  Signal zu der Stickstoffmenge nach Adsorption im Temperaturbereich zwischen 300 und 390 K konstant ist, siehe Abb. 4.12. bis 4.15.

Leichter als mit zwei unterschiedlichen  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  Spezies lassen sich die obigen Beobachtungen durch folgendes Schema erklären

1. Oberhalb 300 K ist neben dem Desorptionsschritt



der Zerfallsschritt



zu beobachten.

2.  $\text{NH}_2, \text{ad}$  zerfällt oberhalb einer Temperatur von 340 K. Durch diesen Zerfall entsteht das  $\gamma_1$  Signal.

3.  $\text{NH}_{\text{ad}}$ , welches sich beim Zerfall von  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  bildet, zerfällt etwa oberhalb 390 K, wodurch das  $\gamma_2$  Signal auftritt.

Dies erklärt, daß beim Erwärmen der Probe nur das  $\gamma_2$  und nicht das  $\gamma_1$  Signal zu beobachten war, wenn bei 390 K adsorbiert und anschließend (vor dem Erwärmen) auf 300 K abgekühlt wurde.

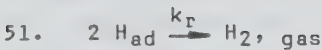
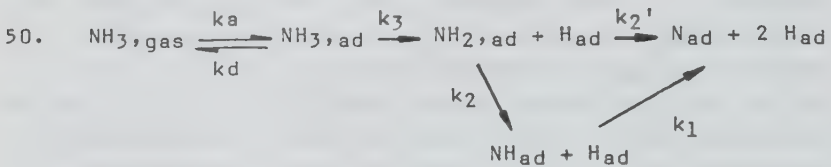
Tatsächlich stellte Wagemann (78) durch HREELS Messungen fest, daß der Zerfall von  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  für das  $\gamma_1$ , der von  $\text{NH}_{\text{ad}}$  für das  $\gamma_2$  Signal verantwortlich ist.

$\text{NH}_{\text{ad}}$  entsteht durch den Zerfall von  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$ , in einer Konkurrenzreaktion dazu sollte nach Wagemanns Ergebnissen  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  auch direkt zu  $\text{N}_{\text{ad}}$  und  $\text{H}_{\text{ad}}$  zerfallen. Auch in der vorliegenden Arbeit läßt das Verhältnis der  $\gamma_2$ -Wasserstoffmenge zur Stickstoffmenge den Schluß zu, daß nicht alles  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  über  $\text{NH}_{\text{ad}}$  zu  $\text{N}_{\text{ad}}$  zerfällt (vgl. Abschnitt 4.4.2.3.).

Als Endprodukt des  $\text{NH}_3$  Zerfalles liegt nach Wagemann oberhalb 540 K nur noch atomar adsorbierter Stickstoff auf der Oberfläche vor. In dieser Arbeit sprechen folgende Ergebnisse dafür, daß Stickstoff das Endprodukt des Zerfalles von  $\text{NH}_3$  auf Ni (110) ist.

1. Die  $p(2 \times 3)$  Überstruktur entspricht der Überstruktur von  $\text{N}_{\text{ad}}$  auf Ni (110), wie sie auch Grunze et al. (32), sowie Price et al. (74) beobachteten.
2. Die maximale Erhöhung der Austrittsarbeit gegenüber der reinen Oberfläche beträgt etwa 300 mV, ein Wert wie ihn auch Roman und Riwan (72) für  $\text{N}_{\text{ad}}$  auf Ni (110) erhielten.
3. Die thermischen Desorptionsspektren der Masse 14 und 28, die in Abschnitt 4.4.8. ausführlich diskutiert werden, gleichen denjenigen, die bei der Desorption des atomar adsorbierten Stickstoffs von Ni (110) nach Grunze et al. (32) bzw. Price et al. (74) entstanden.

Ein Wasserstoffsignal in den Desorptionsspektren bei derselben Temperatur wie das Stickstoffsignal kann auf einen "memory effect" der verwendeten Ionengetterpumpe beruhen. Wodurch er allerdings hervorgerufen wird ist unklar. Auf Grund der eindeutigen Charakterisierung der Zerfallsprodukte auf der Oberfläche, kann folgendes Reaktionsschema für den Zerfall von  $\text{NH}_3$  angenommen werden.



$k_a$  ist die Adsorptions-  $k_d$  die Desorptionskonstante für  $\text{NH}_3$ .  $k_x$  ( $x = 3, 2, 1$ ) sind die Geschwindigkeitskonstanten für den Zerfall von  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  zu  $\text{NH}_{x-1,\text{ad}}$ ,  $k_2'$  für den Zerfall von  $\text{NH}_2, \text{ad}$  zu  $\text{N}_{\text{ad}}$ .  $k_r$  ist die Desorptionskonstante für atomar adsorbierten Wasserstoff.

#### 4.4.6. Abschätzung der Geschwindigkeitskonstanten

Die Zerfallsrate,  $-\frac{d(\text{NH}_x)}{dt}$ , einer bestimmten Oberflächen-  
spezies wird bei konstanter Temperatur für eine Reaktion  
nach n-ter Ordnung durch folgende Gleichung bestimmt:

52. 
$$-\frac{d(\text{NH}_{x,\text{ad}})}{dt} = k_x (\text{NH}_{x,\text{ad}})^n = v_x (\text{NH}_{x,\text{ad}})^n \exp\left(-\frac{E_x}{RT}\right)$$

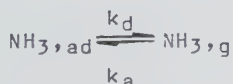
$k_x$  ist die Geschwindigkeitskonstante,  $\nu_x$  der Frequenzfaktor und  $E_x$  die Aktivierungsenergie für den betreffenden Zerfall. Beim Erwärmen der Probe mit konstanter Heizgeschwindigkeit  $\theta$  ( $T = T_0 + \theta t$ ) gilt für die Rate:

$$53. \quad - \frac{d(NH_{x,ad})}{dT} = - \frac{d(NH_{x,ad})}{dt} \cdot \frac{1}{\theta}$$

Die Rekombination von atomar adsorbierten Wasserstoff läuft oberhalb 350 K schnell ab, die Desorptionsrate des Wasserstoffes ist sicher größer als die Zerfallsrate von  $NH_{x,ad}$ . Somit bestimmt nur die Rate des  $NH_{x,ad}$  ( $x = 1, 2$ ) Zerfalles die Desorptionsrate des Wasserstoffes (vgl. Abschnitt 4.2. Gleichung 38-41), der oberhalb 350 K desorbiert.

$$54. \quad \frac{d(H_2,g)}{dT} = \frac{k_r}{\theta} (H_{ad})^2 = \frac{k_x}{\theta} (NH_{x,ad})^n = \frac{\nu_x}{\theta} (NH_{x,ad})^n \exp\left(-\frac{E_x}{RT}\right)$$

Der Wasserstoff aus dem Zerfall von  $NH_{3,ad}$  kann durch thermische Desorption nicht nachgewiesen werden. Die Zersetzungsreaktion von  $NH_{3,ad}$  ist nämlich erst oberhalb 300 K nachweisbar. Bei diesen Temperaturen liegt das Adsorptions-Desorptionsgleichgewicht des Ammoniaks auf der rechten Seite:



Ständige  $NH_3$  Zufuhr ist deswegen nötig, um größere Bedeckungen von  $NH_{2,ad}$  zu erzielen. Der größte Teil des entstehenden Wasserstoffs rekombiniert und desorbiert.

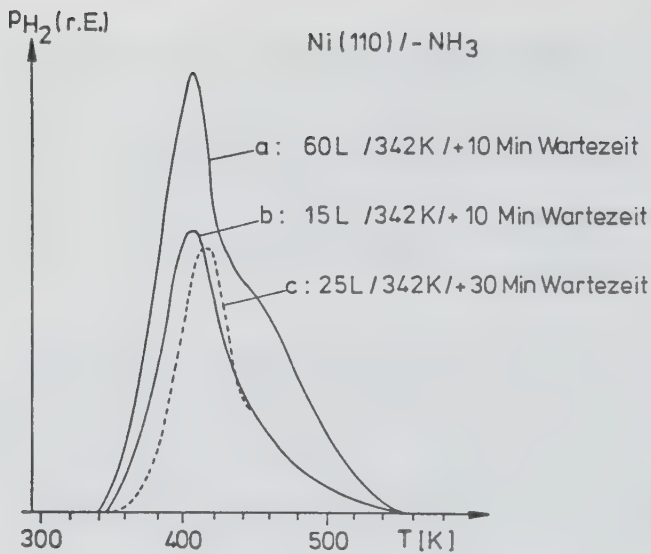


Abb. 4.19. Wasserstoffdesorption nach  $\text{NH}_3$  Zugabe bei 342 K und anschließendem Tempern

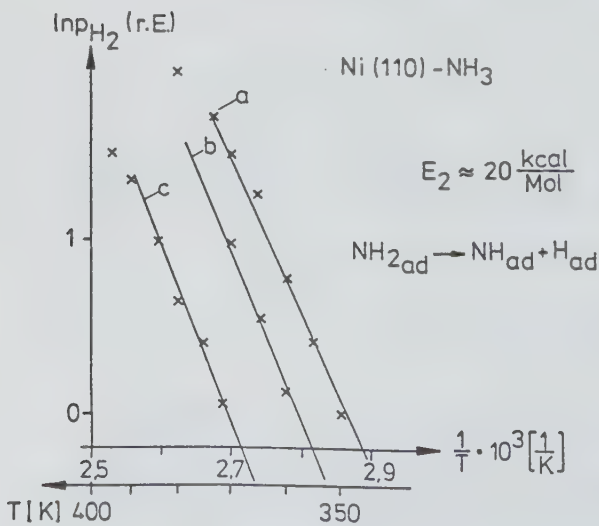


Abb. 4.20. Abschätzung der Aktivierungsenergie  $E_2$



Die Desorptionsrate des Wasserstoffes, der beim Erwärmen aus dem  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  Zerfall entsteht, sollte nach Gleichung 54 von  $E_2$ , der Aktivierungsenergie des  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  Zerfalles und dessen Frequenzfaktor  $\nu_2$  abhängen. Entsprechendes gilt für den  $\text{NH}_{\text{ad}}$  Zerfall. Eine Auswertung des  $\gamma_1$ -Desorptionssignales nach der Methode in (47) ermöglicht somit die Abschätzung der Aktivierungsenergie für den  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  Zerfall. Dazu wurden verschiedene Dosen von  $\text{NH}_3$  bei 342 K zugegeben. Bis zu Beginn des Aufheizens wurde die Probe konstant bei 342 K gehalten. Bei dieser Temperatur zerfällt zwar ein geringer Teil von  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$ , aber es ist sichergestellt, daß der Verlauf des thermischen Desorptionssignales auf der Seite tiefer Temperatur nur durch die Geschwindigkeit des  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  Zerfalles bestimmt ist und aus dem Restgas nicht atomar adsorbierter Wasserstoff das Desorptionssignal des Wasserstoffes aus dem  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  Zerfall überlagerte. Das Ergebnis dieser Messungen zeigt Abb. 4.19. Aus der Auftragung von  $\ln p_{\text{H}_2}$  gegen  $1/T$ , siehe Abb. 4.20., läßt sich  $E_2$  zu  $20 \pm 2$  [kcal/Mol] abschätzen.

Vermutlich nimmt die Aktivierungsenergie für den  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  Zerfall mit der Bedeckung  $\theta$  zu, was die leichte Verschiebung der Desorptionsmaxima zu höheren Temperaturen mit wachsender Anfangsbedeckung erklären kann.

Ebenso könnte diese Erhöhung von  $E_2$  mit  $\theta$  dafür verantwortlich sein, daß zwischen  $\ln p_{\text{H}_2}$  und  $1/T$  noch linearer Zusammenhang zu erkennen ist, wenn bereits 18 % des  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  zerfallen ist. Bei konstanten  $E_2$  und  $\nu_2$  bestünde bereits nach Zerfall von 4 % kein linearer Zusammenhang zwischen  $\ln p_{\text{H}_2}$  und  $1/T$  mehr, vgl. Abschnitt 2.4.

Mit dem Wert für  $E_2$  von 20 kcal/Mol und der Lage des Desorptionsmaximums für das  $\gamma_1$  Signal bei 410 K läßt sich der Frequenzfaktor  $\nu_2$  des  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  Zerfalles zu ungefähr  $2 \cdot 10^{10}$  1/s abschätzen. Dabei wurde angenommen, daß der  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  Zerfall nach 1. Ordnung abläuft und deswegen zur Ab-

schätzung von  $\nu_2$  Gleichung 20 in Abschnitt 2.4. verwendet werden kann. Der Frequenzfaktor  $\nu_2$  ist sicher kleiner als  $\nu_d$ , der Frequenzfaktor für die  $\text{NH}_3$  Desorption. Dieser Frequenzfaktor  $\nu_d$  liegt im Bereich von  $1 \cdot 10^{12}$  1/s bis  $1 \cdot 10^{13}$  1/s.

Gemäß der Eyring Beziehung für die Reaktionsrate ist ein Frequenzfaktor mit der Entropieänderung zwischen Ausgangsprodukt und Übergangszustand verknüpft. Häufig kann diese Entropieänderung  $\Delta S^\ddagger$  auch als Maß für den Entropieunterschied  $\Delta S_0$  zwischen Reaktant und Produkt verwendet werden.

Wenn  $\nu = (kT/h) \exp(\Delta S^\ddagger/R)$  ist, dann sollte der Frequenzfaktor um so größer sein, je größer  $\Delta S^\ddagger$  ist. So erscheint es sinnvoll, daß der Frequenzfaktor für einen Zerfall kleiner als für eine Desorption ist.

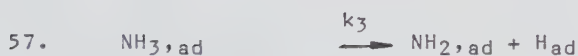
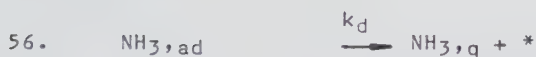
Wagemann (78) ermittelte zur Abschätzung von  $E_2$ , der Aktivierungsenergie des  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  Zerfalles, die Geschwindigkeitskonstanten des Zerfalles bei verschiedenen Temperaturen. Aus der logarithmischen Auftragung der Konstanten gegen  $1/T$  erhielt er  $E_2$  zu ungefähr 20 kcal/Mol, und  $\nu_2$  läßt sich aus seinen Daten zu  $5 \cdot 10^9$  1/s abschätzen. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit bestimmten Werten für  $E_2$  und  $\nu_2$ .

Bei allen Temperaturen bestimmen die Größen von  $k_a$ ,  $k_d$  und  $k_3$ , wieviel Ammoniak auf der Oberfläche zerfällt. Die Messung dieser Menge sollte bei bekannten  $k_a$  und  $k_d$  einen Rückschluß auf  $k_3$  ermöglichen:



Oberhalb von 340 K setzt bereits der Zerfall von  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  ein, so daß bei  $\text{NH}_3$  Adsorption auch  $k_2$  und  $k_1$  über die Menge der Produkte  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$ ,  $\text{NH}_{\text{ad}}$  und  $\text{N}_{\text{ad}}$  entscheiden. Die Gesamtmenge  $N_A$  der Produkte wird aber nicht von  $k_2$  und  $k_1$  gesteuert. Die Bildungsrate dieser Gesamtmenge,  $d(N_A)/dt$ ,

ist sicher immer gleich der Zerfallsrate von  $\text{NH}_{3,\text{ad}}$  zu  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$ , welches oberhalb 390 K nur kurzzeitig besteht. Folglich sind in diesem Temperaturbereich  $k_2$  und  $k_2'$  größer als  $k_3$ . Beträgt die Adsorptionstemperatur mehr als 440 K, so ist kein  $\text{NH}_{\text{ad}}$  nachzuweisen. Dies läßt darauf schließen, daß jetzt  $k_1$  größer als  $k_2$  und  $k_3$  ist. Die Bildungsrate der Gesamtmenge  $N_A$  kann aus folgenden Gleichungen abgeleitet und in Abhängigkeit von  $k_a$ ,  $k_d$  und  $k_3$  dargestellt werden:



Da die Adsorption von  $\text{NH}_3$  über einen "precursor" Zustand abläuft, kann bei den geringen Bedeckungen von  $\text{NH}_{3,\text{ad}}$ , wie sie bei Adsorptionstemperaturen oberhalb von 300 K auftreten, der Haftkoeffizient  $s$  konstant zu ungefähr 0,2 angenommen werden (vgl. Abschnitt 4.3.3.). Die Adsorptionsrate  $\frac{d(\text{NH}_{3,\text{ad}})}{dt}$  lautet damit:

$$58. \quad \frac{d(\text{NH}_{3,\text{ad}})}{dt} = k_a (\text{NH}_{3,\text{g}})$$

Die Zerfallsrate von  $\text{NH}_3, \text{ad}$  bzw. die Bildungsrate der Gesamtmenge  $d(N_A)/dt$  kann ausgedrückt werden durch:

$$59. \quad \frac{d(N_A)}{dt} = k_3 (\text{NH}_3, \text{ad})$$

Die zeitliche Änderung der Menge von adsorbierten Ammoniak soll nach dem Stationaritätsprinzip null sein. Somit gelten folgende Beziehungen:

$$60. \quad 0 = \frac{d(\text{NH}_3, \text{ad})}{dt} =$$

$$= k_a (\text{NH}_3, \text{g}) - k_d (\text{NH}_3, \text{ad}) - k_3 (\text{NH}_3, \text{ad})$$

$$61. \quad (\text{aus } 60) (\text{NH}_3, \text{ad}) = \frac{k_a (\text{NH}_3, \text{g})}{k_d + k_3}$$

$$62. \quad (61 \text{ in } 59) \quad \frac{d(N_A)}{dt} = k_3 \frac{k_a (\text{NH}_3, \text{g})}{k_d + k_3}$$

Sicher ist  $k_d$  oberhalb 300 K viel größer als  $k_3$ , denn nur bei ständiger Zugabe von  $\text{NH}_3$  oberhalb 300 K läßt sich ein Zerfall von  $\text{NH}_3$  beobachten, dagegen nicht bei Erwärmung einer mit  $\text{NH}_3$  bedeckten Oberfläche. Im Nenner der Gleichung 62

kann somit (wegen  $k_d \gg k_3$ )  $k_3$  vernachlässigt werden. Weiterhin kann die Adsorptionsrate, siehe Gleichung 58, durch die Zahl der auftreffenden Teilchen pro Zeiteinheit,  $(dZ/dt)$  und dem Haftkoeffizienten  $s$  ausgedrückt werden. So folgt aus Gleichung 62

$$63. \quad \frac{d(N_A)}{dt} = \frac{k_3}{k_d} \cdot \frac{dZ}{dt} \cdot s$$

Bei einem  $\text{NH}_3$ -Druck von  $p = 1 \cdot 10^{-8}$  torr ergibt sich für Gleichung 63

$$64. \quad \frac{d(N_A)}{dt} = \frac{k_3}{k_d} \cdot 0,96 \cdot 10^{12} \left[ \frac{\text{Moleküle}}{\text{cm}^2 \text{ s}} \right]$$

$$\text{mit} \quad \frac{dZ}{dt} = \frac{P}{(2 \pi M R T_g)^{1/2}}$$

wobei  $M$  das Molekulargewicht,  $T_g$  die Temperatur und  $p$  der Druck des Gases ist.

Der reaktive Haftkoeffizient, den auch Kläuber et al. (73) sowie Wagemann (78) verwenden, ist folgendermaßen definiert:

$$65. \quad r = \frac{\text{Zahl der Zerfallsproduktmoleküle}}{\text{Zahl der angebotenen } \text{NH}_3\text{-Moleküle}}$$

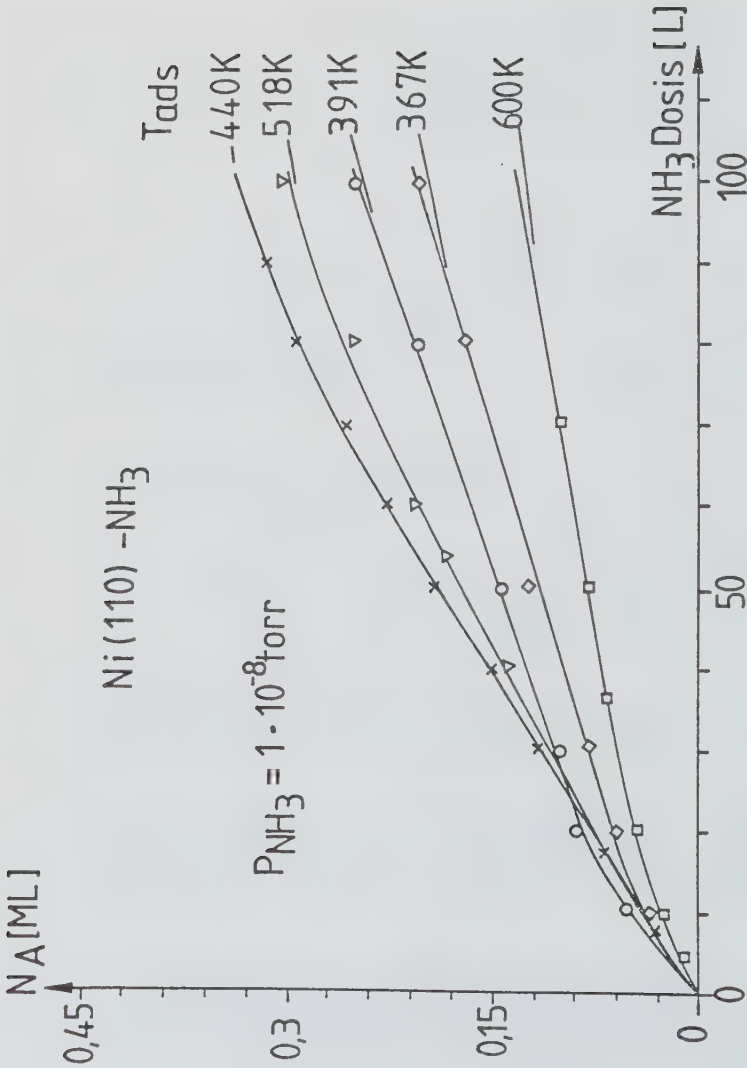


Abb. 4.21.  $NH_{x,ad}$  ( $x = 2, 1, 0$ ) Bedeckung ( $\hat{=} N_A$ ) nach  $NH_3$  Angebot bei verschiedenen Temperaturen und einem  $NH_3$ -Druck  $p = 1 \cdot 10^{-8}$  torr

Mit Gleichung 63 folgt daraus:

$$66. \quad r = \frac{\frac{d(N_A)}{dt}}{\frac{dz}{dt}} = \frac{k_3}{k_d} \cdot s ; k_d \gg k_3$$

Wie bei der Desorption von  $NH_3,ad$  festgestellt wurde, sinkt die Adsorptionsenergie des  $NH_3$  mit steigender  $NH_3$  Bedeckung ab. Dies bedeutet, daß  $k_d$  bei konstanter Adsorptionstemperatur mit der Stationärbedeckung von  $NH_3,ad$  anwächst. Zur Bestimmung der Rate  $dN_A/dt$  wurde deswegen  $NH_3$  mit konstanten  $NH_3$ -Druck adsorbiert. In Abb. 4.21. ist für verschiedene Adsorptionstemperaturen die Bedeckung von  $NH_{x,ad}$  ( $x = 0, 1, 2$ ) gegen die Dosis aufgetragen. Der Druck betrug bei allen  $NH_3$  Zugaben  $1 \cdot 10^{-8}$  torr. Auffallend in Abb. 4.21. ist, daß nach einer gewissen Dosis der Anstieg aller Kurven, der  $d(N_A)/dt$  entspricht, konstant ist. Aus Gleichung 66 wird dies verständlich.  $k_3$  ist von der Adsorptionstemperatur  $T$ ,  $k_d$  von  $T$  und  $\theta$ , der Stationärbedeckung von  $NH_3,ad$  abhängig. Nach einer gewissen Adsorptionszeit ist  $\theta$  konstant, daraus folgt:  $k_d$  und somit die Bildungsrate  $d(N_A)/dt$  ist bei gegebener Temperatur konstant. Der beobachtete konstante Verlauf von  $dN_A/dt$  bis zu einer Bedeckung von  $N_A \approx 0,3$  ML deutet weiterhin darauf hin, daß  $k_3$  und  $k_d$  zumindest in diesem Bereich von der gebildeten Menge der Zerfallsprodukte unabhängig sind.

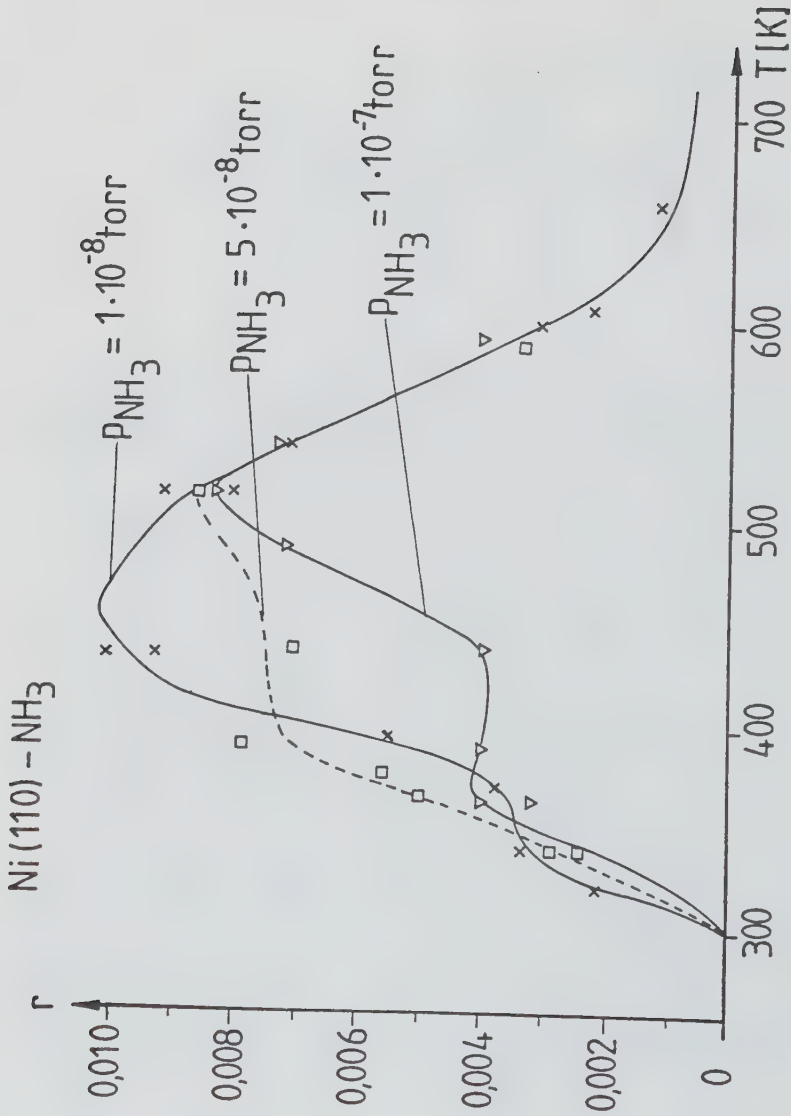


Abb. 4.22. Der reaktive Haftkoeffizient  $r$  als Funktion der Temperatur bei verschiedenen NH<sub>3</sub>-Drücken



In Abb. 4.22. ist  $r$ , der reaktive Haftkoeffizient für Drücke von  $p = 1 \cdot 10^{-8}$  torr,  $p = 5 \cdot 10^{-8}$  torr und  $p = 1 \cdot 10^{-7}$  torr gegen die Adsorptionstemperatur aufgetragen. Die Werte für  $r$  wurden nach Gleichung 66 aus dem Anstieg der Kurven in Abb. 4.22. berechnet. Weitere Werte wurden nach Dosen von 40 und 60 L  $\text{NH}_3$  nach Gleichung 65 ermittelt. Man erkennt aus Abb. 4.22, daß  $r$  und somit das Verhältnis  $k_3$  zu  $k_d$  im Temperaturbereich zwischen 300 und 440 K bei einem Druck von  $p = 1 \cdot 10^{-8}$  torr mit der Temperatur ansteigt. Oberhalb 440 K fällt  $r$  dagegen ab. Auch die größten Werte des reaktiven Haftkoeffizienten  $r$  liegen nur etwa bei  $10^{-2}$  und sind damit wesentlich kleiner als der Haftkoeffizient  $s$ , der ungefähr 0,2 beträgt. Der Verlauf von  $r$  in Abb. 4.22. kann folgendermaßen gedeutet werden:

Für  $k_3$  gilt

$$67. \quad k_3 = v_3 e^{-\frac{E_3}{RT}}$$

für  $k_d$ :

$$68. \quad k_d = v_d e^{-\frac{E_d(\theta)}{RT}}$$

$k_3$  ist nur von  $T$ ,  $k_d$  ist dagegen von  $T$  und der Stationärbedeckung  $\theta$  abhängig. (Zur Abhängigkeit zwischen  $E_3$  und damit zwischen  $k_3$  und der Stationärbedeckung  $\theta$  von  $\text{NH}_3$ , siehe Abschnitt 4.4.7.) Die Stationärbedeckung  $\theta$  bei verschiedenen Drücken und Adsorptionstemperaturen kann mittels der in Abb. 4.23. dargestellten Isobaren abgeschätzt werden. Die Messung dieser Isobaren erfolgte in einem Temperaturbereich von 160 bis 280 K, als Maß für die  $\text{NH}_3$  Bedeckung diente die Änderung der Austrittsarbeit,  $\Delta \phi$ . Neben den Isobaren (für Drücke von  $p = 1 \cdot 10^{-8}$  torr,  $p = 5 \cdot 10^{-8}$  torr und  $p = 1 \cdot 10^{-7}$  torr) ist in Abb. 4.23. der Verlauf der Gibbsschen Desorptionsenergie bzw. der isosteren Adsorptionswärme in Abhängigkeit von der Bedeckung eingezeichnet, vgl. Abschnitt

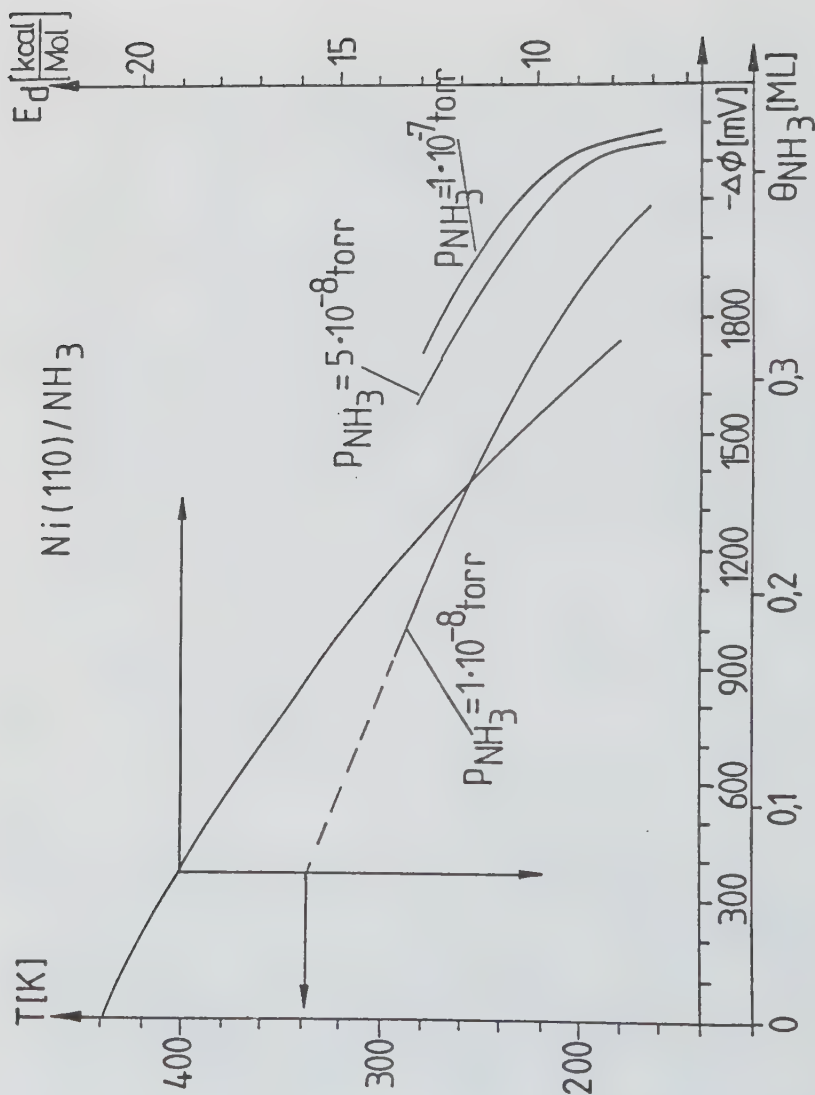


Abb. 4.23. Bestimmung der Desorptionsenergie von  $\text{NH}_3$ , ad für verschiedene Temperaturen und Gleichgewichtsdrücke

4.3.3. In Abb. 4.23. läßt sich jetzt aus der Verlängerung der Isobaren ablesen, daß  $\theta$  oberhalb 440 K bei einem Druck von  $p = 1 \cdot 10^{-8}$  torr null ist. Der Wert von  $E_d \approx G_d$  kann deswegen zu ungefähr 20 kcal/Mol abgeschätzt werden. Der Abfall von  $r$ , ( $r = (k_3/k_d) \cdot s$ ) mit steigender Temperatur oberhalb 440 K erklärt sich daraus, daß  $k_d$  mit der Temperatur stärker als  $k_3$  ansteigt. Im Temperaturbereich von 300 bis 400 K dagegen wird nach Abb. 4.23. die Stationärbedeckung mit sinkender Temperatur größer,  $E_d$  somit kleiner. Dies bewirkt, daß nach Gleichung 68  $k_d$  mit fallender Temperatur nicht so stark wie  $k_3$  abnimmt, und deswegen  $r$  bei einem  $NH_3$  Druck von  $p = 1 \cdot 10^{-8}$  torr im Temperaturbereich von 300 bis 400 K mit fallender Temperatur absinkt.

Der flache Verlauf der Kurve von  $r$ , Abb. 4.22., im Bereich von 340 bis 390 K bei einem  $NH_3$  Druck von  $p = 1 \cdot 10^{-8}$  torr und der plötzliche Anstieg der Kurve oberhalb 390 K läßt vermuten, daß  $k_3$  und  $k_d$  auch von der Oberflächenspezies abhängig sind. Im Temperaturbereich des flachen Anstieges von  $r$  liegt während der Adsorption größtenteils  $NH_{ad}$  vor, oberhalb 390 K dagegen  $N_{ad}$ .

Daneben könnte auch die Rekonstruktion der Ni (110)-Oberfläche durch adsorbierten Wasserstoff aus dem Restgas für den flachen Verlauf von  $r$  verantwortlich sein. Im Temperaturbereich von 300 bis 375 K rekonstruiert nach Penka (33) die (110)-Oberfläche oberhalb einer Bedeckung des Wasserstoffes von  $0,1 \cdot 10^{15}$  A/cm<sup>2</sup>. Je länger jetzt die Adsorptionszeit für  $NH_3$  ist, desto größer ist auch das Angebot an Wasserstoff. Bei einem Restgasdruck des Wasserstoffes von  $5 \cdot 10^{-10}$  torr und einer Adsorptionszeit von etwa 6000 s bedeutet dies, daß neben  $NH_3$  auch etwa 3 L  $H_2$  zugegeben werden. Deswegen fällt vielleicht  $r$  im Temperaturbereich von 340 bis 380 K mit dem Druck von  $NH_3$  ab, obwohl wegen des größer werdenden  $E_d$  eigentlich eine Zunahme von  $r$  zu erwarten wäre.

Tatsächlich ist diese Zunahme von  $r$  mit fallendem  $NH_3$  Druck im Temperaturbereich von 400 bis 500 K zu beobachten, bei

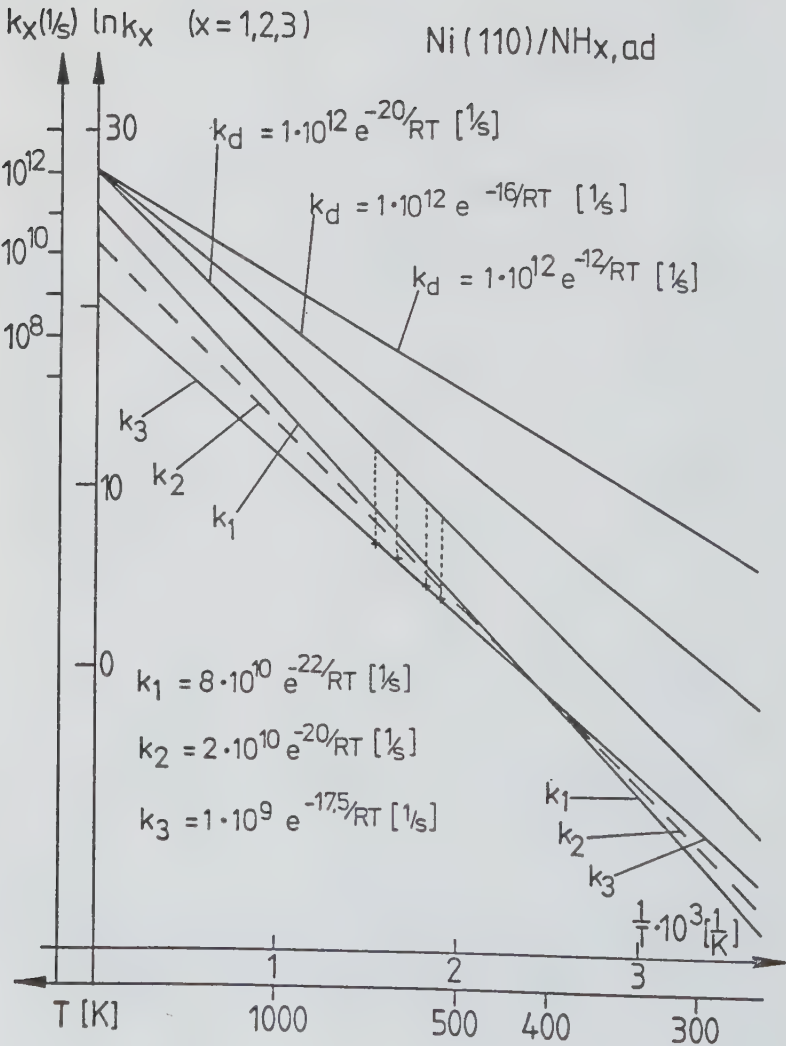


Abb. 4.24. Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten

Adsorptionstemperaturen des  $\text{NH}_3$  also bei denen sicher keine Rekonstruktion der Oberfläche wegen adsorbierten Wasserstoffs vorliegt. Oberhalb einer Adsorptionstemperatur von 518 K ist kein Einfluß des  $\text{NH}_3$  Druckes  $p$  auf  $r$  zu erkennen, was auf Grund der geringen Stationärbedeckung bei allen Drücken verständlich ist, siehe Abb. 4.23.  $E_d$  ist bei diesen Bedingungen ungefähr 20 kcal/Mol.

Mit Hilfe von  $r$  kann bei bekanntem  $k_d$  die Geschwindigkeitskonstante  $k_3$  konstruiert werden, indem man  $\ln k_d$  gegen  $1/T$  aufträgt und  $\ln k_3/k_d = \ln r/s$  (Gleichung 66) addiert:

$$69. \quad \ln k_3 = \ln k_d + \ln r/s$$

Für  $\ln k_x$  ( $x = 1, 2, 3, d$ ) ergeben sich bei einer Auftragung gegen  $1/T$  Geraden, deren Anstiege  $E_x/R$  betragen und deren Achsenabschnitte  $\ln v_x$  entsprechen. Da  $k_d$  bei einem  $\text{NH}_3$  Druck von  $p = 1 \cdot 10^{-8}$  torr erst oberhalb 440 K von  $\theta$  unabhängig ist, soll die Gerade für  $\ln k_3$  nur aus den Werten von  $r$  konstruiert werden, die sich oberhalb 440 K für  $p = 1 \cdot 10^{-8}$  torr ergaben (Abb. 4.22.). Der Anstieg der verwendeten Geraden für  $\ln k_d$  beträgt  $E_d/R = 20,0/R$  [K], der Achsenabschnitt  $\ln v_d$  kann in einem Bereich von  $\ln 10^{11}$  bis  $\ln 10^{13}$  angenommen werden. Aus dem Anstieg der Geraden in Abb. 4.24. für  $\ln k_3$  (nach Gleichung 69 ermittelt), folgt als Aktivierungsenergie für den  $\text{NH}_{3,ad}$  Zerfall auf Ni (110)  $E_3 = 17,5 \pm 1$  [kcal/Mol]. Der Wert für  $E_3$ , der sich aus dieser Geradenkonstruktion ableitet, ist natürlich unabhängig davon, welchen Wert man für  $v_d$  annimmt. Wegen der Tatsache, daß  $\text{NH}_{2,ad}$  nach Adsorption von  $\text{NH}_3$  unterhalb etwa 380 K isolisierbar ist, soll  $k_3$  hinsichtlich  $k_2$  folgende Bedingungen erfüllen:

$$\text{für } T \leq 380 \text{ K: } k_3 > k_2$$

$$\text{für } T \geq 380 \text{ K: } k_3 < k_2$$

$k_2$  ergab sich aus der Auswertung des  $\gamma_1$  Signales der Wasserstoffdesorption zu

$$70. \quad k_2 = (2 \cdot 10^{10}) \exp \left( - \frac{20,0}{R} \cdot \frac{1}{T} \right) \left[ \frac{1}{s} \right]$$

In Abb. 4.24. ist diese Beziehung eingetragen. Man erkennt, daß bei einem Wert für  $E_d$  von 20 kcal/Mol  $v_d \approx 1 \cdot 10^{12}$  1/s sein muß, damit das nach Gleichung 69 ermittelte  $k_3$  obige Bedingungen hinsichtlich  $k_2$  erfüllt. Aus Abb. 4.22. bestimmt sich  $v_3$  damit zu ungefähr  $1 \cdot 10^9$  1/s.

$v_3$  und  $E_3$  sind aber wegen der Unsicherheit der Werte von  $v_d$  und  $E_d$  nur grob abschätzbar. Auch bei einem Wert für  $E_d$  von 22 kcal/Mol und für  $v_d$  von  $1 \cdot 10^{13}$  1/s. liefert die Konstruktion nach Gleichung 69 vernünftige Werte:  $E_3 \approx 19,4 \pm 1$  [kcal/Mol],  $v_3 \approx 1 \cdot 10^{10}$  1/s.

Die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  ist nach Gleichung 54 für die Lage und die Form des  $\gamma_2$  Wasserstoffsignales verantwortlich. Wegen der Überlagerung der beiden Desorptionssignale  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  kann  $E_1$  nicht nach der Methode in (47) abgeschätzt werden. Aber aus der Tatsache, daß geringe Mengen von  $NH_{ad}$  nach  $NH_3$  Zugaben bei Temperaturen bis zu ungefähr 440 K isoliert werden können, folgt:

$$\begin{array}{ll} \text{für } T \leq 440 \text{ K} & k_1 < k_2 \\ \text{für } T \geq 440 \text{ K} & k_1 > k_2 \end{array}$$

Die Geraden in Abb. 4.24. für  $\ln k_2$  und  $\ln k_1$  müssen sich deswegen etwa bei einer Temperatur von 440 K schneiden, d.h.  $v_1 > v_2$ ,  $E_1 > E_2$ . Mit obigen Bedingungen für  $v_1$  und  $E_1$  und der Annahme, daß der Zerfall von  $NH_{ad}$  und damit

die Desorption von  $H_2$  nach 1. Ordnung erfolgt, erwartet man nach Chan et al. (48) bei einer Temperatur des Desorptionsmaximums von 460 K eine Halbwertsbreite  $W_{1/2}$  des Signales von höchstens 36 K. Man erkennt sofort aus Abb. 4.14. und 4.15., daß  $W_{1/2}$  ungefähr 62 K beträgt. Mit diesem Wert kann unter der Annahme, daß der Zerfall von  $NH_{ad}$  nach 2. Ordnung erfolgt,  $E_1$  zu  $22 \pm 2$  [kcal/Mol],  $v_1$  zu ungefähr  $2 \cdot 10^{-4}$   $cm^2/A \cdot s$  abgeschätzt werden. Um die Größe des Frequenzfaktors  $v_1$  mit der von  $v_2$  vergleichen zu können, muß  $v_1$  mit der Konzentration von  $NH_{ad}$  multipliziert werden.

Für die Sättigungsbedeckung von  $NH_{ad}$ , die ungefähr  $0,4 \cdot 10^{15}$   $A/cm^2$  beträgt, folgt etwa ein Wert von  $v_1 \cdot [NH_{ad}] \approx 8 \cdot 10^{10}$  1/s. Sowohl  $v_1$  und  $E_1$  besitzen also hinsichtlich  $v_2$  und  $E_2$  vernünftige Werte, wenn angenommen wird, daß der Zerfall von  $NH_{ad}$  nach 2. Ordnung erfolgt. Wenn die Desorption des entstehenden Wasserstoffes nach 2. Ordnung abläuft, so sollte mit wachsender Anfangsbedeckung der  $NH_{ad}$  Spezies eine Verschiebung der Desorptionsmaxima der  $\gamma_2$  Signale zu niedrigen Temperaturen auftreten. In Abb. 4.14. ist diese Verschiebung kaum zu erkennen. Vermutlich war bei dem verwendeten UHV System der Basisdruck des Wasserstoffes nach  $NH_3$  Dosen so hoch, daß die Auflösung der  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  Signale nicht ausreichte, um die Verschiebung zu sehen. Dagegen ist in der Arbeit von Wagemann (78) bei einer Serie von Wasserstoffdesorptionen nach  $NH_3$  Dosen bei 344 K eine deutliche Verschiebung der Maxima der  $\gamma_2$  Signale zu niedrigeren Temperaturen zu beobachten, wenn die Anfangsbedeckung von  $NH_{ad}$  ansteigt. Auch Klauber et al. (73) erhielten  $\gamma_2$  Signale, deren Breite für einen Zerfall der  $NH_{ad}$  Spezies nach 2. Ordnung sprechen.

Denkbar wäre aber auch ein Zerfall von  $NH_{ad}$  nach 1. Ordnung, wobei  $E_1$  mit der Bedeckung von  $NH_{ad}$  dann stark abnehmen müßte. Eine Auswertung der  $\gamma_2$  Signale des Wasserstoffes aus der Arbeit von Wagemann (78) wurde ebenfalls nach der Methode von Chan et al. (48) durchgeführt. Unter der Annahme, daß

der Zerfall von  $\text{NH}_{\text{ad}}$  nach 2. Ordnung verläuft, lassen sich  $E_1$  zu etwa 22 kcal/Mol,  $\nu_1$  zu  $1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{A s}$  abschätzen. Die abgeschätzten Werte von  $E_x$  und  $\nu_x$  ( $x = 1, 2, 3, d$ ) geben zumindest das Größenverhältnis der Geschwindigkeitskonstanten  $k_x$  zueinander richtig wieder. Aus den Auftragungen von  $\ln k_x$  ( $x = 1, 2, 3$ ) gegen  $1/T$  in Abb. 4.24. lassen sich nämlich alle Eigenschaften des Zerfalles von  $\text{NH}_3$  auf Ni (110) erkennen. So können z.B. die kleinen Werte für den reaktiven Haftkoeffizienten  $r$  erklärt werden.

Klauber et al. (73) führten die geringe Größe von  $r$  als Argument dafür an, daß der  $\text{NH}_3$  Zerfall nur an Fehlstellen des Kristalles erfolgt. Nach Gleichung 66 gilt aber:

$r = (k_3/k_d) \cdot 0,2$ . Bei 380 K ist  $k_3$  ungefähr so groß wie  $k_2$ , da bei dieser Adsorptionstemperatur des  $\text{NH}_3$  nur wenig  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  nach der Adsorption isoliert werden konnte. Somit muß zur Bestimmung von  $r$  bei 380 K nicht einmal auf  $k_3$  zurückgegriffen werden.

Für  $k_2$  ergab sich aus dem  $\gamma_2$  Desorptionssignal des Wasserstoffes

$$71. \quad k_2 = 2 \cdot 10^{10} \text{ e}^{-\frac{20,0}{RT}} \left[ \frac{1}{\text{s}} \right]$$

Für  $k_d$  gilt bei sehr kleinen Stationärbedeckungen (etwa  $p = 1 \cdot 10^{-8}$  torr,  $T = 380 \text{ K}$ )

$$72. \quad k_d = 10^{12} \text{ e}^{-\frac{20,0}{RT}} \left[ \frac{1}{\text{s}} \right]$$

Mit diesen Geschwindigkeitskonstanten folgt für  $r$  bei  $T = 380 \text{ K}$  und  $p = 1 \cdot 10^{-8}$  torr aus Gleichung 66 ein Wert von  $4 \cdot 10^{-3}$ . Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem von Klauber et al. (73) überein, die  $r$  bei 400 K zu  $5 \cdot 10^{-3}$  angeben. Wagemann (78) findet bei einer Adsorptionstemperatur von 344 K und einer Dosis von 60 L ein  $r$  von  $3 \cdot 10^{-3}$ .



Ebenso geht aus Abb. 4.24. hervor, warum bei einer Adsorptionstemperatur von 300 K und einem Dosisdruck von  $p = 1 \cdot 10^{-8}$  torr kaum  $\text{NH}_3$  auf der Oberfläche zerfällt. Bei dieser Adsorptionstemperatur ist die Stationärbedeckung von  $\text{NH}_3$  so groß, daß  $E_d$  nur etwa 16 kcal/Mol beträgt, siehe Abb. 4.23. Aus  $k_3$  und  $k_d$  (mit  $E_d = 16$  kcal/Mol) in Abb. 4.24. kann  $r$  sofort zu  $5 \cdot 10^{-6}$  abgeschätzt werden. Der Wert für  $r$  bei 300 K ist also ungefähr 1000mal kleiner als bei 400 K.

Diese Beispiele verdeutlichen, daß die kleinen Werte des Verhältnisses von  $k_3$  zu  $k_d$  die niedrigen Werte für  $r$  erklären können. Wegen der kleinen Werte für  $r$  kann also nicht gefolgert werden, daß  $\text{NH}_3$  nur an Fehlstellen der Oberfläche zerfällt.

Bei der Abschätzung der Geschwindigkeitskonstanten in Abb. 4.24. wurde  $k_2'$ , die Konstante für den Zerfall von  $\text{NH}_{2,ad}$  zu  $\text{N}_{ad}$  nicht berücksichtigt.  $k_2'$  muß aber etwa die Größe von  $k_2$  besitzen, da der  $\text{NH}_{2,ad}$  Zerfall beim Erwärmen nur ein Wasserstoffdesorptionssignal liefert.

#### 4.4.7. Vergleich des $\text{NH}_3$ Zerfalles auf der Ni (110)-Oberfläche mit bekannten Zerfallsreaktionen auf Einkristalloberflächen

Der reaktive Haftkoeffizient für den Zerfall eines Moleküles auf einer Oberfläche kann durch einen effektiven Frequenzfaktor  $\nu_a$  und einer effektiven Aktivierungsenergie  $E_a$  beschrieben werden.

$$73. \quad r = \nu_a \exp(-E_a/RT)$$

Aus Gleichung 66 folgt für  $r$  des  $\text{NH}_3$  Zerfalles auf der Ni (110)-Oberfläche

$$74. \quad r = \frac{\nu_3}{\nu_d} \cdot s \exp [(E_d - E_3)/RT]$$

$\nu_a$  entspricht also  $(\nu_3/\nu_d) \cdot s$  und  $E_a = - (E_d - E_3)$ .

Der kleine Wert von  $r$  kann auf das Größenverhältnis zwischen den Frequenzfaktoren des  $\text{NH}_3$ ,<sub>ad</sub> Zerfalles und der  $\text{NH}_3$  Desorption zurückgeführt werden. Selbst wenn die effektive Aktivierungsenergie für den  $\text{NH}_3$  Zerfall bei geringen Stationärbedeckungen einen kleinen negativen Wert besitzt,  $E_a \approx -2,5$  kcal/Mol, ist die Chance, je nach Temperatur, für ein  $\text{NH}_3$ ,<sub>ad</sub> Molekül zu desorbieren ungefähr 100-bis 1000mal größer als zu zerfallen. Wie bereits bei dem  $\text{NH}_2$ ,<sub>ad</sub> Zerfall erläutert, erscheint dieser Größenunterschied der Frequenzfaktoren in der Sicht der Theorie des Übergangszustandes verständlich. Der Übergangszustand für den  $\text{NH}_3$ ,<sub>ad</sub> Zerfall besitzt sicher viel weniger Freiheitsgrade als der der  $\text{NH}_3$  Desorption.

Mit ähnlichen Überlegungen in (16) wurden der kleine Haftkoeffizient für die dissoziative Stickstoffadsorption auf Einkristalloberflächen des Eisens und der dissoziativen Sauerstoffadsorption auf einer Pt (111)-Oberfläche erklärt. Wie bei diesen Beispielen einer dissoziativen Adsorption kann auch die effektive Aktivierungsenergie des  $\text{NH}_3$  Zerfalles auf einer Ni (110)-Oberfläche durch den Verlauf der Potentiale entlang der Reaktionskoordinate  $R$  schematisch veranschaulicht werden, siehe Abb. 4.25.

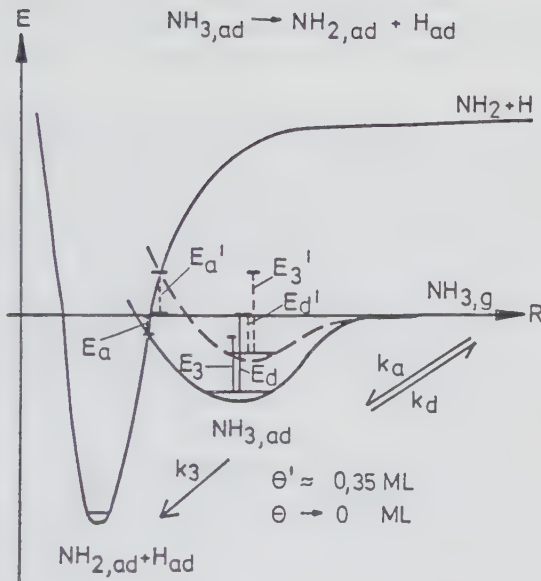


Abb. 4.25. Potentialdiagramm des  $\text{NH}_3$  Zerfalles entlang der Reaktionskoordinate

Bei kleinen Stationärbedeckungen ist  $E_a$  negativ, deswegen nimmt unter diesen Bedingungen  $r$  mit der Temperatur ab, bei hohen Stationärbedeckungen, wenn  $E_a$  positiv ist steigt  $r$  mit der Temperatur an.

Die Änderungen der Adsorptionsenergien der Produkte,  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  und  $\text{H}_{\text{ad}}$ , in Abhängigkeit von ihrer Bedeckung sind offensichtlich so klein, daß keine Auswirkungen auf  $E_a$  beobachtet werden konnten.  $E_a$  ändert sich nur wegen der bedeckungsabhängigen Adsorptionsenergie von  $\text{NH}_{3,\text{ad}}$ , dem Edukt. Bei den genannten Beispielen einer dissoziativen Adsorption hingegen wächst  $E_a$  mit zunehmender Bedeckung des Produkts an, da die Adsorptionsenergie des Produkts,  $N_{\text{ad}}$  bzw.  $O_{\text{ad}}$  mit der Be-

deckung abnimmt, während die Adsorptionsenergie des Edukts,  $N_{2,ad}$  bzw.  $O_{2,ad}$ , während der dissoziativen Adsorption bis fast zur Sättigung als konstant betrachtet werden kann.

Auch  $E_3$ , die Aktivierungsenergie des  $NH_3,ad$  Zerfalles ist vom Schnittpunkt der beiden Potentiale bestimmt und damit von der Bedeckung des  $NH_3,ad$  abhängig. Der Einfluß der  $NH_3,ad$  Bedeckung auf  $E_3$  ist aber viel geringer als auf  $E_d$ , da das Potential für  $NH_{2,ad}$  und  $H_{ad}$  im Bereich des Schnittpunktes der beiden Potentiale sicher sehr steil ist. Zur Abschätzung von  $r$  bei verschiedenen Adsorptionsbedingungen aus Abb. 4.24. reicht es also, nur die Abhängigkeit von  $E_d$  von der Stationärbedeckung zu berücksichtigen.

Auf einer mit  $NH_3$  belegten Fe (100)- und Fe (111)-Oberfläche konnte bereits nach Erwärmung auf 160 K  $NH_{2,ad}$  nachgewiesen werden (28, 29). Während der Desorption zerfielen auf der Fe (111)-Oberfläche ungefähr 20 % des molekular adsorbierten  $NH_3$ . Dies bedeutet, daß  $k_d$  und  $k_3$  bei niedrigen Temperaturen ungefähr gleich groß sind. Auf der Fe (110)-Oberfläche konnte nur nach  $NH_3$  Angebot bei ungefähr 340 K ein Zerfallprodukt, nämlich  $NH_{ad}$ , in größeren Mengen isoliert werden (30, 31).  $r$  liegt für  $NH_3$  auf Fe (110) bei 340 K im Größenbereich des Haftkoeffizienten  $s$ , nämlich ungefähr bei  $0,2 \pm 0,1$  (30).

Daraus läßt sich schließen, daß  $v_3$  ähnlich groß wie  $v_d$  ist, da  $r \approx s$  bei 340 K gilt.  $E_3$  sollte ungefähr so groß wie  $E_d$  bei geringen  $NH_3$  Bedeckungen auf Fe (110) sein ( $\approx 17$  kcal/Mol), da bei Erwärmung einer mit  $NH_3$  belegten Fe (110)-Oberfläche bis 240 K kein Zerfall beobachtet wurde.

Der kleine Frequenzfaktor  $v_3$  für den  $NH_3$  Zerfall auf Ni (110) ist also der ausschlaggebende Grund für die geringe Aktivität dieser Oberfläche hinsichtlich des  $NH_3$  Zerfalles. Die Aktivierungsenergie  $E_3$  des  $NH_3$  Zerfalles auf der Ni (110)-Oberfläche ist dagegen ungefähr so groß wie auf der Fe (110)-Oberfläche.

#### 4.4.8. Stickstoffdesorption von einer Ni (110)-Oberfläche

##### 4.4.8.1. Die Form und Lage der Desorptionsspektren

Das Endprodukt des  $\text{NH}_3$  Zerfalles, das oberhalb 540 K auf der Ni (110)-Oberfläche vorliegt, konnte als atomar adsorbierter Stickstoff charakterisiert werden, siehe Abschnitt 4.4.5. Deswegen sollten die thermischen Desorptionsspektren des Stickstoffes die Merkmale einer Desorption nach 2. Ordnung aufweisen, wie z.B. die Signale der Desorption des Stickstoffes von Pt bei 612 K (83) oder von Ni (111) bei 800 K (84). Dies ist jedoch nicht der Fall, daher werden die Desorptionsspektren des Stickstoffes von Ni (110) ausführlich untersucht.

Abb. 4.26a zeigt Desorptionsspektren der Masse 14 mit einer Heizgeschwindigkeit von  $\theta = 5 \text{ K/s}$  aufgenommen. Die  $\text{NH}_3$  Zugabe für die Serie der Spektren in Abb. 4.26a. erfolgte bei 342 K und bei einem Druck des  $\text{NH}_3$  von  $5 \cdot 10^{-8} \text{ torr}$ . Durch die Verwendung der Masse 14 anstelle der Masse 28 läßt sich

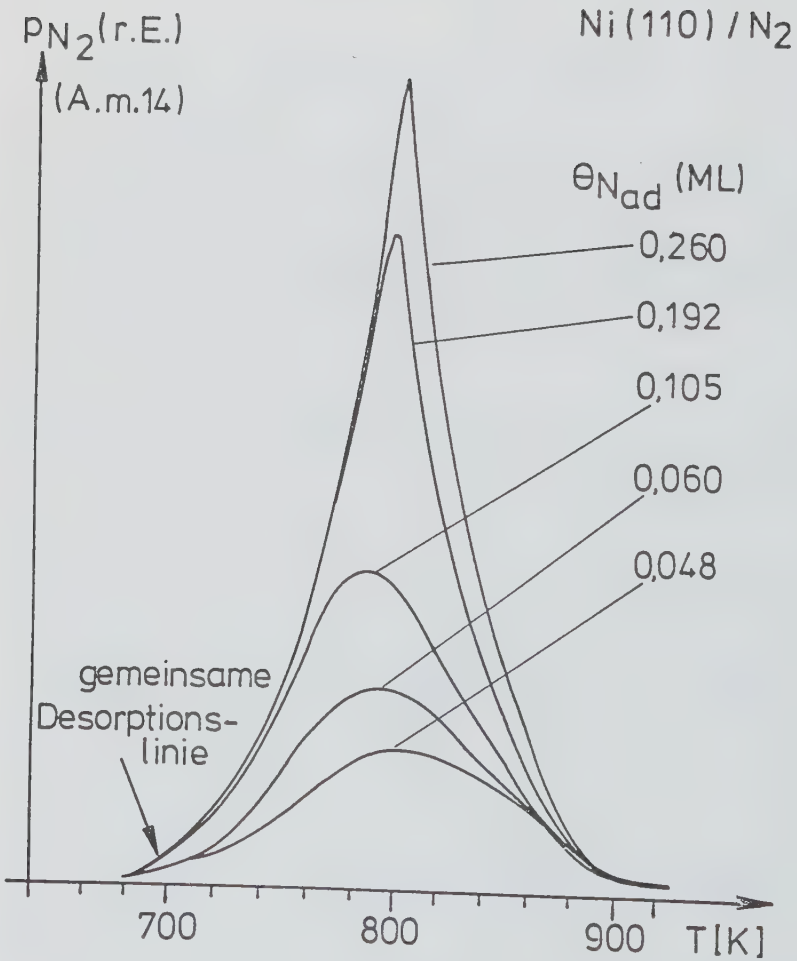


Abb. 4.26a. Stickstoffdesorption nach  $\text{NH}_3$  Angebot bei 342 K

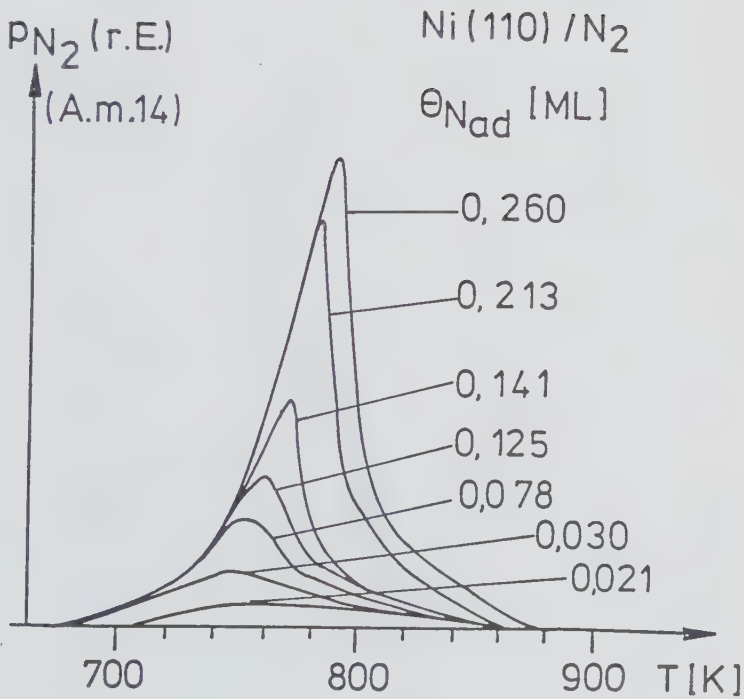


Abb. 4.26b. Stickstoffdesorption nach  $NH_3$  Angebot bei 342 K auf einer Ni (110)-Oberfläche, die nicht durch Sauerstoff gereinigt wurde

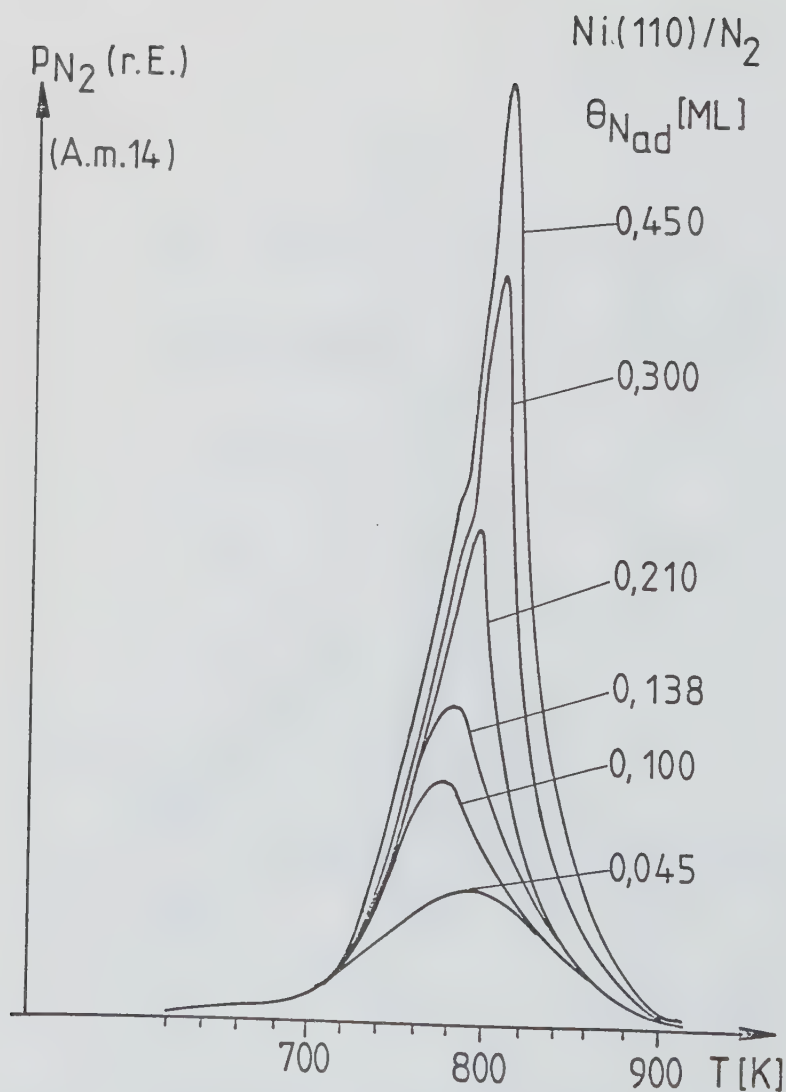


Abb. 4.26c. Stickstoffdesorption nach  $NH_3$  Angebot bei 367 K



ausschließen, daß CO das Stickstoffsignal verfälscht. CO kann nämlich bei Temperaturen von 500 bis 840 K durch Rekombination von  $C_{ad}$  und  $O_{ad}$  entstehen. In Abb. 4.26. ist die Bedeckung des Stickstoffes vor der Desorption in Monolagen angegeben, wie sie sich aus dem Verhältnis der Augersignale abschätzen läßt.

Man erkennt, daß sich die Maxima der Desorptionssignale zunächst mit wachsender Anfangsbedeckung  $\theta$  von 815 auf 783 K verschieben. Oberhalb eines Wertes für  $\theta$  von 0,1 ML  $N_{ad}$  aber wandern die Maxima zu höheren Temperaturen. Das Maximum liegt für  $\theta = 0,26$  ML  $N_{ad}$  bei 802 K. Außerdem nimmt die Halbwertsbreite der Desorptionssignale mit wachsender Anfangsbedeckung ab. Dies spricht gegen eine Desorption nach 2. Ordnung. Die anfängliche Temperaturverschiebung der Desorptionsmaxima aber, sowie die symmetrische Form des Signales bei einer Anfangsbedeckung von 0,048 ML  $N_{ad}$  weisen darauf hin, daß die Desorption bei kleinen Bedeckungen nach 2. Ordnung verläuft. Bei hohen Bedeckungen aber kann eine Desorptionsordnung von null vermutet werden, weil die Signale auf der niedrigen Temperaturseite zusammenfallen und die Maxima sich zu höheren Temperaturen verschieben.

Ähnliche Stickstoffdesorptionsspektren wie in Abb. 4.26a. traten bei Grunze et al. (32) nach dissoziativer Adsorption von  $N_2$  und bei Price et al. (74) nach dissoziativer Adsorption von NO auf Ni (110) auf. Klauber et al. (73) erhielten nach  $NH_3$  Adsorption und Zerfall auf Ni (110) Stickstoffdesorptionssignale, deren Maxima mit wachsender Bedeckung von 740 auf 790 K wandern. In der vorliegenden Arbeit wurden ähnliche Spektren wie in (73) erhalten, wenn die Ni (110)-Oberfläche vor der Durchführung einer Serie von  $NH_3$  Adsorptionsexperimenten nur durch Argonbeschuß gereinigt und anschließend bei 900 K ausgeheilt wurde, siehe Abb. 4.26b.

Vor Desorptionsserien, wie in Abb. 4.26a., c. gezeigt, wurde vor der ersten  $NH_3$  Adsorption die bereits getemperte Fläche durch wiederholte Sauerstoffadsorption gründlich von Koh-

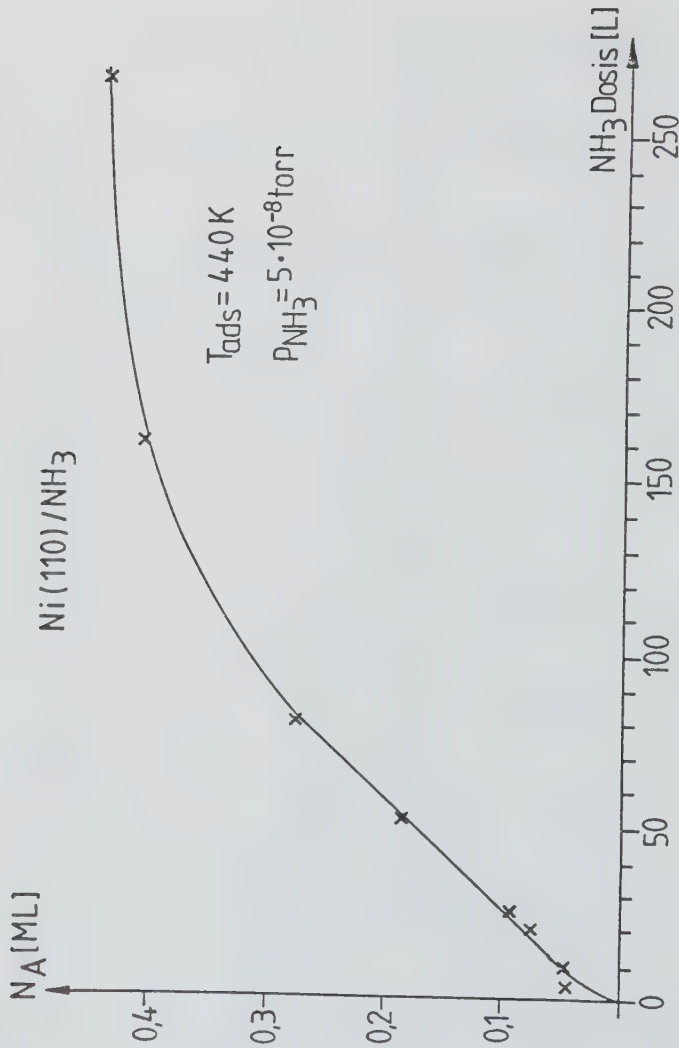


Abb. 4.27.  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  ( $x = 2, 1, 0$ ) Bedeckung ( $\hat{=} N_A$ ) als Funktion der  $\text{NH}_3$  Dosis bei 440 K

lenstoff gereinigt. Selbst wenn in den AES Spektren nach Erwärmen der Probe auf 800 K kein Kohlenstoffsignal mehr auftrat, entstand bei einer anschließenden Sauerstoffadsorption bei 800 K noch CO. Offensichtlich entfernte der Sauerstoff auch Kohlenstoff in oberflächennahen Schichten, so daß die Oberfläche während einer Adsorptionsserie von  $\text{NH}_3$  weniger mit Kohlenstoff aus unteren Schichten verunreinigt wurde. Die Lage der Stickstoffdesorptionssignale ist also von der Probenpräparation abhängig. Grunze et al. (32) reinigten die Oberfläche vor der ersten Stickstoffadsorption mit Sauerstoff, bei Price et al. (74) lag natürlich adsorbierter Sauerstoff auf der Ni (110)-Oberfläche wegen des Zerfalls von  $\text{NO}_{\text{ad}}$  vor. Klauber et al. (73) dagegen führten keine Sauerstoffadsorption durch, um die Oberfläche zu reinigen und erhielten die Desorptionssignale des Stickstoffes bei niedrigeren Temperaturen als die anderen Autoren und als in Abb. 4.26a., c. gezeigt.

Keinen Einfluß auf Form und Lage der Desorptionssignale von Stickstoff üben die Probentemperaturen und die Größe des  $\text{NH}_3$  Druckes während der Dosiszugabe aus, vgl. Abb. 4.26a. und c. Nur die aktuelle Größe von  $\theta_{\text{N}_{\text{ad}}}$  vor der Desorption bestimmt die Form und Lage des Signales. Bei Adsorptionstemperaturen unterhalb 342 K beträgt die Sättigungsbedeckung ungefähr 0,26 ML  $\text{N}_{\text{ad}}$ , bei Temperaturen von 360 bis 540 K dagegen 0,45 ML  $\text{N}_{\text{ad}}$ , siehe Abb. 4.27.. Grunze et al. (32) verzichteten auf eine Angabe der Stickstoffbedeckung auf Ni (110), ihr AES Spektrum von der gesättigten Oberfläche stimmt aber sehr gut mit dem in Abb. 4.11. überein, das ein Spektrum von der mit  $\text{N}_{\text{ad}}$  gesättigten Ni (110)-Oberfläche darstellt.

Die Stickstoffdesorptionssignale, die aus einer Anfangsbedeckung oberhalb von 0,26 ML  $\text{N}_{\text{ad}}$  entstanden, weisen bei 795 K einen kurzzeitigen Abfall im Anstieg der Desorptionsrate auf, siehe Abb. 4.26c. Auch war die Menge des desorbierten Stickstoffes bei diesen Bedeckungen sicher nicht mehr gleich der adsorbierten Stickstoffmenge, die mit Auger-

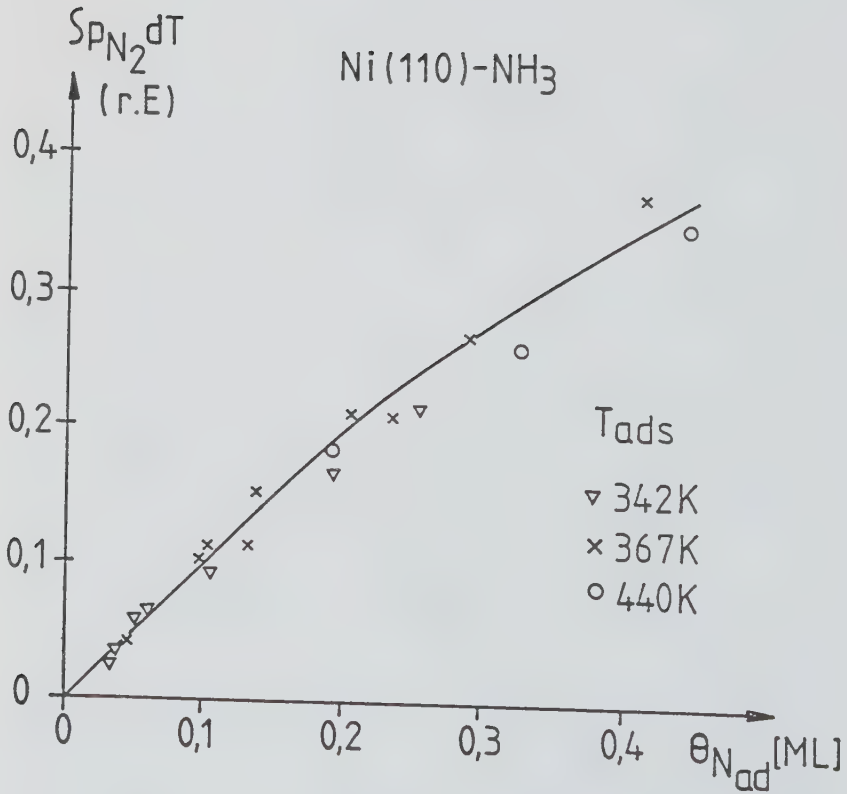


Abb. 4.28. Korrelation zwischen der adsorbierten (durch Auger ermittelt) und der desorbierten Stickstoffmenge

spektren festgestellt wurde. So ist in Abb. 4.28. die relative Größe der Flächen unter den Stickstoffdesorptionssignalen gegen die Menge des adsorbierten Stickstoffes aufgetragen. Bis etwa zu einer Bedeckung von 0,21 ML  $N_{ad}$  wächst die Menge des desorbierten Stickstoffes direkt proportional mit der Menge des adsorbierten Stickstoffes an. Erst bei höheren Bedeckungen desorbierte nicht mehr aller Stickstoff von der Oberfläche, sondern ein geringer Teil des adsorbierten Stickstoffes wanderte offenbar in das Volumen. So desorbierte bei einer Bedeckung von 0,45 ML  $N_{ad}$  nur noch eine relative Stickstoffmenge von 0,37 ML. Zur Abschätzung der Menge des desorbierten Stickstoffes wurde die relative Menge des desorbierten Stickstoffes nach kleinen Bedeckungen mit der absoluten Menge des adsorbierten Stickstoffes gleichgesetzt. Vermutlich ist die plötzliche Änderung im Anstieg des Partialdruckes während der Desorption bei 795 K, (Abb. 4.26c.) mit der einsetzenden Volumendiffusion des Stickstoffes verknüpft. Dieser Verlauf des Anstieges wurde nämlich nur nach Anfangsbedeckungen des adsorbierten Stickstoffes beobachtet, bei denen weniger  $N_2$  desorbierte als aus den Anfangsbedeckungen hätte desorbieren müssen, wenn Volumendiffusion nicht beteiligt wäre.

#### 4.4.8.2. Abschätzung der Aktivierungsenergie und der Ordnung der Desorption

Zur Abschätzung der Aktivierungsenergie  $E_D$  der Desorption wurden die in Abschnitt 2.4. beschriebenen Methoden von King (46), sowie die von Habenschaden und Küppers angewandt (47). Natürlich fallen die Geraden, die sich bei beiden Methoden aus der Auftragung von  $\ln p_{N_2}$  gegen  $1/T$  ergaben, bei gleicher Bedeckung zusammen.

Aus dem Anstieg dieser Geraden, die in Abb. 4.29. dargestellt werden, läßt sich ein Anwachsen der Aktivierungsenergie der Desorption erkennen. So liegt der Wert für  $E_D$  bei

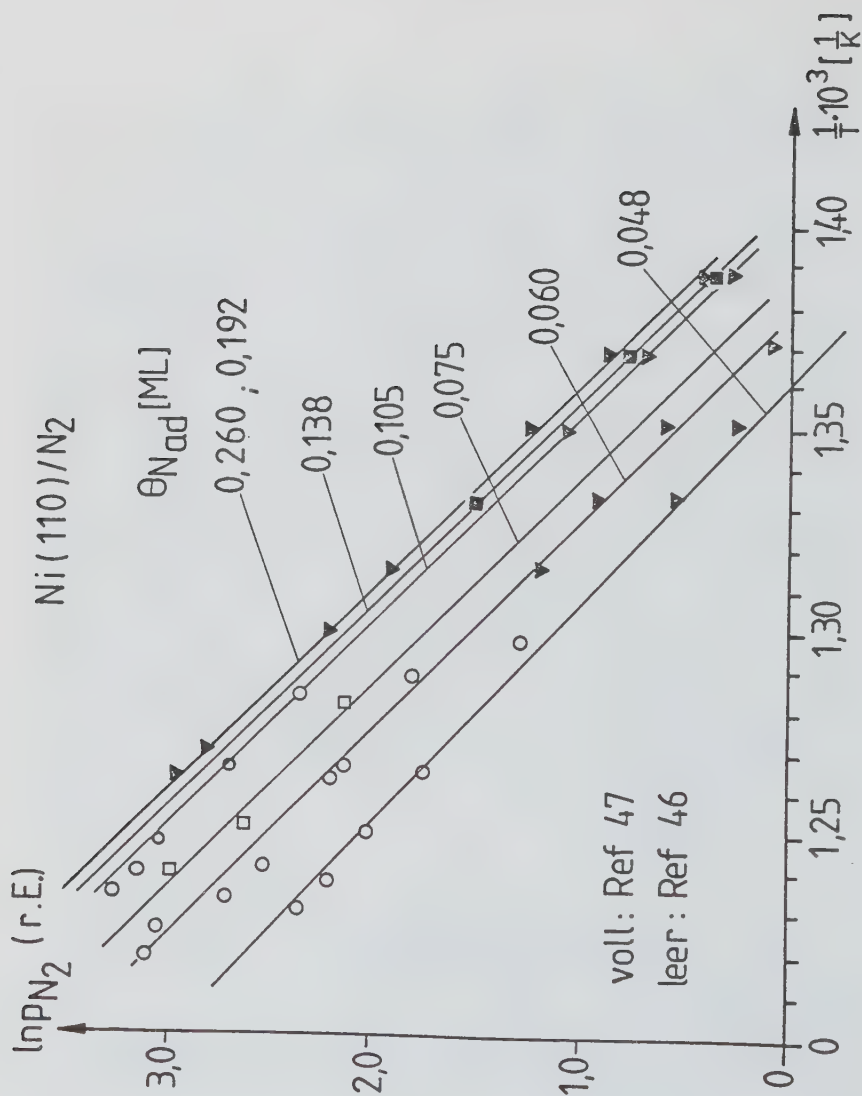


Abb. 4.29. Abschätzung von  $E_D$ , der Aktivierungsenergie der Stickstoffdesorption von einer Ni (110)-Oberfläche

einer Bedeckung von  $0,048 \text{ ML N}_{\text{ad}}$  bei  $38 \pm 2 [\text{kcal/Mol}]$ , oberhalb einer Bedeckung von  $0,192 \text{ ML N}_{\text{ad}}$  bei  $41 \pm 2 [\text{kcal/Mol}]$ . Für eine Ermittlung des Zusammenhanges zwischen  $E_D$  und der Bedeckung reicht die Genauigkeit der Auswertung nicht aus. Vermutlich steigt  $E_D$  nicht linear mit der relativen Bedeckung  $\theta$  an, vgl. das Desorptionsmodell nach King, Abschnitt 4.4.8.6.

Bemerkenswert für die Auswertung der Anfangsteile der Signale nach (47) ist, daß noch linearer Zusammenhang zwischen  $\ln p_{\text{N}_2}$  und  $1/T$  besteht, siehe Abb. 4.29., wenn bereits 45 % einer Anfangsbedeckung von  $0,192 \text{ ML N}_{\text{ad}}$  oder größer desorbiert ist. Betrachtet man die Desorptionsgleichung in logarithmierter Form (Abschnitt 2.4.):  $-\ln p = E_D/RT - x \ln n_{\text{of}} - \ln v_x/B$ , so folgt aus diesem linearen Zusammenhang, daß  $\ln p_{\text{N}_2}$  unabhängig von der Bedeckung  $n_{\text{of}}$  ist. Dies ist bei konstantem Frequenzfaktor  $v_x$  möglich, wenn die Ordnung  $x$  der Desorption null ist, oder wenn die Abnahme von  $n_{\text{of}}$  durch eine gleichzeitige Abnahme von  $E_D$  so ausgeglichen wird, daß  $\ln p$  konstant bleibt. Die tatsächliche Reaktionsordnung soll im zweiten Fall auf Grund des Desorptionsmechanismus weiterhin 2 betragen, trotzdem führt die Abnahme von  $E_D$  zu einer formalen Ordnung von null.

Eine formale Ordnung, sie soll als  $y$  bezeichnet werden, bedeutet: die Kinetik der Desorption zeigt die Merkmale einer Desorption nach einer bestimmten Ordnung, ohne daß damit etwas über den Desorptionsmechanismus ausgesagt wird.

Nach der Methode von King liefert die Auftragung der  $\ln p$  Achsenabschnitte der Geraden in Abb. 4.29. gegen  $\ln n_{\text{of}}$  eine Gerade, wenn  $v_x$  konstant ist. Aus dem Anstieg dieser Geraden kann die Reaktionsordnung bestimmt werden. Ob es sich dabei um die tatsächliche,  $x$ , oder um die formale,  $y$ , handelt, kann nicht entschieden werden. Da in Abb. 4.29. die Geraden, die oberhalb einer Bedeckung von  $0,18 \text{ ML N}_{\text{ad}}$  entstehen, zusammenfallen, verläuft die Desorption oberhalb dieser Bedeckung nach nullter Ordnung. Der Wert der Desorptionsordnung bis zu einer Bedeckung von  $0,06 \text{ ML N}_{\text{ad}}$  liegt

dagegen sicher über 1. Eine zuverlässigere Abschätzung ist allerdings wegen des kleinen Bereichs der Bedeckung nicht möglich. Deswegen wurde auf die Ermittlung von  $\nu_x$  nach der Methode von King verzichtet.

Eine Abschätzung der Desorptionsordnung und des Frequenzfaktors  $\nu_x$  ist auch möglich, wenn die Desorptionssignale hinsichtlich ihrer Halbwertsbreiten  $W^{1/2}$  analysiert werden.

Nach Chan et al. (48) sollte bei einer Desorptionsenergie von  $38 \pm 2$  [kcal/Mol] und bei einer Temperatur  $T_m$  für das Desorptionsmaximum von 800 K die Halbwertsbreite des Signals  $109 \pm 5$  [K] betragen, wenn die Desorption nach 2. Ordnung erfolgt. Dies stimmt sehr gut mit den Werten für  $W^{1/2}$  überein, die sich für Anfangsbedeckung bis zu 0,06 ML  $N_{ad}$  ergaben. So ist in Abb. 4.26a. die Halbwertsbreite  $W^{1/2}$  107 K, wenn die Anfangsbedeckung 0,048 ML  $N_{ad}$  betrug. Der Frequenzfaktor  $\nu_2$  dieser Desorption nach 2. Ordnung beträgt etwa  $0,12 \cdot 10^{-4}$  ( $\text{cm}^2/\text{Atome s}$ ).

Bei weiteren Abschätzungen von  $\nu_2$  aus Desorptionssignalen bis zu einer Anfangsbedeckung von 0,06 ML  $N_{ad}$  ergeben sich für  $\nu_2$  Werte zwischen  $0,3 \cdot 10^{-5}$  und  $0,3 \cdot 10^{-4}$  ( $\text{cm}^2/\text{A}\cdot\text{s}$ ).

Für Werte der Desorptionsenergie von  $41 \pm 2$  [kcal/Mol] und einer Lage des Desorptionsmaximums  $T_m$  bei 812 K sollte man nach Chan et al. eine Halbwertsbreite des Signales von  $105 \pm 5$  [K] erwarten, wenn die Desorption nach 2. Ordnung erfolgt. Bei einer Desorption nach 1. Ordnung läge  $W^{1/2}$  bei  $74 \pm 5$  [K]. Die tatsächliche Halbwertsbreite des Stickstoffsignales aber, dessen Desorptionsmaximum bei 812 K liegt, beträgt 39 K, siehe Abb. 26a.,c.

Ähnlich schmal ist auch das Desorptionssignal für Stickstoff von Ni (110), das Grunze et al. (32) nach Sättigung der Oberfläche erhielten. Für das Desorptionssignal bei einer Bedeckung von 0,138 ML  $N_{ad}$  ermittelt man aus Abb. 4.26c. eine Halbwertsbreite von 70 K. Bei einem Wert für  $T_m$  von 785 K bedeutet dies Desorption nach 1. Ordnung, wobei der Frequenzfaktor etwa  $1 \cdot 10^{10}$  1/s beträgt. Für eine Desorp-



tion, deren tatsächlicher Wert der Ordnung auf Grund des Mechanismus 1 wäre, ist dieser Frequenzfaktor unerwartet klein.

Selbstverständlich ermöglicht die Analyse der Halbwertsbreiten keine Entscheidung darüber, ob die tatsächliche Ordnung  $x$  der Desorption auf Grund einer Änderung des Desorptionsmechanismus abnimmt, oder ob eine Änderung der formalen Desorptionsordnung  $y$  vorliegt, wie sie nach King (46) wegen Wechselwirkung der adsorbierten Teilchen untereinander erfolgen kann. Eine Bestimmung der tatsächlichen Ordnung aus der Analyse der Halbwertsbreiten ist nach Chan et al. (48) nur möglich, wenn Wechselwirkung der Teilchen ausgeschlossen werden kann.

Somit ist aus der Auswertung der Desorptionssignale nach der Methode von Chan et al. sowie nach der von King folgendes festzustellen: Bis zu einer Bedeckung von etwa 0,06 ML  $N_{ad}$  desorbiert Stickstoff nach 2. Ordnung, von 0,07 ML bis 0,13 ML  $N_{ad}$  nach 1. Ordnung und oberhalb etwa 0,13 ML  $N_{ad}$  nach nullter.

#### 4.4.8.3. Vergleich mit ähnlichen Desorptionsspektren

Ähnlich wie die Desorptionsspektren des Stickstoffes von Ni (110) sehen die des Sauerstoffes von Ag (110) aus (85).

Mit wachsender Anfangsbedeckung des Sauerstoffes verschieben sich die Desorptionsmaxima zu höheren Temperaturen, gleichzeitig nehmen die Halbwertsbreiten der Signale ab. Die gemeinsame Desorptionslinie auf der niedrigen Temperaturseite der Signale, wenn die relative Anfangsbedeckung  $\theta$  des Sauerstoffes größer als 0,3 war, deutet auf eine Desorptionsordnung von null hin. Bei niedrigen Bedeckungen des Sauerstoffes ist die Ordnung sicher größer als null. Die Änderung der Desorptionsordnung erklärte Menzel (86) durch die Abhängigkeit des Desorptionsmechanismus von der Bedeckung und von der Temperatur: Adsorbierte Sauerstoffatome üben in (001) Richtung anziehende, in (110) Richtung abstoßende Wechsel-

wirkungen aus. So können sich Sauerstoffketten entlang der (001) Richtung bilden, wie auch die verschiedenen Leedstrukturen belegen, die bei bestimmten Bedeckungen auftreten. Bei Desorptionsbeginn desorbiert Sauerstoff von den Kettenenden. Dieser Mechanismus führt zu einer Ordnung von null, wenn die Anzahl der Ketten konstant bleibt. Bei hoher Bedeckung ist dies der Fall. Dagegen nimmt bei niedriger Bedeckung die Anzahl der Ketten mit der adsorbierten Sauerstoffmenge ab. Dadurch erhöht sich die Desorptionsordnung. Mit steigender Temperatur desorbiert Sauerstoff auch aus dem Inneren der Ketten, was ebenfalls zu einer höheren Ordnung als null führt.

Ähnliche Desorptionsspektren für Sauerstoff von Ag (110) wie Engelhardt und Menzel (85) berichten auch Bowker et al. (87). Wie Bowker zeigte (88), lassen sich die Spektren auch durch einen Desorptionsmechanismus nach 2. Ordnung unter Berücksichtigung der Wechselwirkung der Teilchen untereinander erklären. Auf Grund der Wechselwirkung erniedrigt sich die formale Ordnung  $y$  trotz gleichbleibendem Desorptionsmechanismus. Auf eine Erniedrigung der formalen Ordnung durch diesen Effekt wies King bereits in seinem Übersichtsartikel von 1975 hin (46).

Eine Erniedrigung der Desorptionsordnung, nämlich statt der nach dem Mechanismus erwarteten Ordnung von eins ergab sich die Ordnung null, wurde auch für folgende Desorptionssysteme festgestellt:

Cu/Ru (0001), (89)

Cu bzw. Au/(0001) Graphit, (90)

Ag, Cu bzw. Au/W (110), (91)

Ameisensäure/graphitisiertes Ni (110), (92)

Hg/W (100), (93).

Als Erklärung für die Kinetik der Desorption dient für solche Systeme häufig folgendes Modell: Wegen einer starken

attraktiven Wechselwirkung der adsorbierten Teilchen untereinander bilden sich Inseln des Adsorbats. Die Desorption erfolgt aus einer dispersen Phase, die im Gleichgewicht mit den Adsorbatsinseln steht.

Jones und Perry (94) legten aber dar, daß die Desorption des Quecksilbers von Wolfram nach nullter Ordnung auch durch einen Mechanismus nach 1. Ordnung erklärt werden kann, wenn die anziehende Wechselwirkung der adsorbierten Teilchen untereinander berücksichtigt wird. Dadurch entsteht formal eine Ordnung von null. Bei der Annahme einer Desorption aus einer dispersen Phase dagegen beträgt die tatsächliche Ordnung null, solange die Konzentration der dispersen Phase auf der Oberfläche konstant ist.

Sowohl Bowker (88) als auch Jones und Perry (94) konnten durch die Berücksichtigung einer attraktiven Wechselwirkung der adsorbierten Teilchen untereinander eine Erniedrigung der Desorptionsordnung erklären. Da der Desorptionsmechanismus unverändert bleibt, liegt nur eine formale Änderung der Ordnung vor. Auch die Desorption des Stickstoffs von Ni (110) soll in der vorliegenden Arbeit darauf untersucht werden, ob eine attraktive Wechselwirkung der adsorbierten Stickstoffatome untereinander als Grund für die Erniedrigung der Desorptionsordnung mit wachsender Bedeckung denkbar wäre.

#### 4.4.8.4. Abschätzung der Wechselwirkungsenergie der adsorbierten Stickstoffatome

Die Auswirkung von attraktiven, paarweisen Wechselwirkungen adsorbierter Teilchen untereinander auf die Form der Desorptionssignale diskutierten Golze und Grunze anhand simulierter Desorptionsspektren (95). Sie verwendeten für eine Desorption nach 2. Ordnung folgende Gleichung:

$$75. \quad - \frac{d\theta_r}{dT} = \frac{\nu_2}{B} N_s \theta_r^2 \exp \left( - \frac{E(\theta_r)}{RT} \right)$$

wobei  $E(\theta_r) = E_0 + W \cdot \theta_r$ ;

$\theta_r$  = relative Bedeckung, ( $\theta_r = 1$  entspricht Sättigung)

$-\frac{d\theta_r}{dT}$  = Abnahme der relativen Bedeckung

$\nu_2$  = Frequenzfaktor

$B$  = Heizrate

$E(\theta_r)$  = bedeckungsabhängige Adsorptionswärme

$E_0$  = Adsorptionswärme auf der reinen Oberfläche

$W$  = Wechselwirkungsenergie zwischen zwei adsorbierten Atomen (sie ist positiv für attraktive Wechselwirkungen)

$N_s$  = Zahl der Adsorptionsplätze

Aus den simulierten Spektren geht klar hervor, daß attraktive Wechselwirkungen bei gleichbleibendem Desorptionsmechanismus eine Erniedrigung der formalen Desorptionsordnung bewirken. Sie wird umso kleiner, je größer das Verhältnis von  $W$  zu  $E_0$  ist. Um die Abschätzung dieses Verhältnisses für experimentell gewonnene Spektren zu erleichtern, sollen nach Golze und Grunze die Temperaturen  $T_m$  der Desorptionsmaxima und die Halbwertsbreiten  $W_{1/2}$  der Signale gegen die relativen Bedeckungen vor Desorptionsbeginn,  $\theta_{r,0}$ , aufgetragen werden. Ein Vergleich der Kurven mit entsprechenden Auftragungen, die für verschiedene simulierte Spektren durchgeführt wurden, soll eine Abschätzung für das Verhältnis von  $W$  zu  $E_0$  ermöglichen. Für die simulierten Spektren verwendeten sie bei konstanten  $E_0$  verschiedene Werte für  $W$ , die von  $W = 0$  bis  $W = 10,5$  % von  $E_0$  reichten. Je größer nun  $W$  ist, desto geringer ist die Bedeckung  $\theta_{r,0}$ , oberhalb der eine Verschiebung der Desorptionsmaxima zu höheren Temperaturen mit wach-

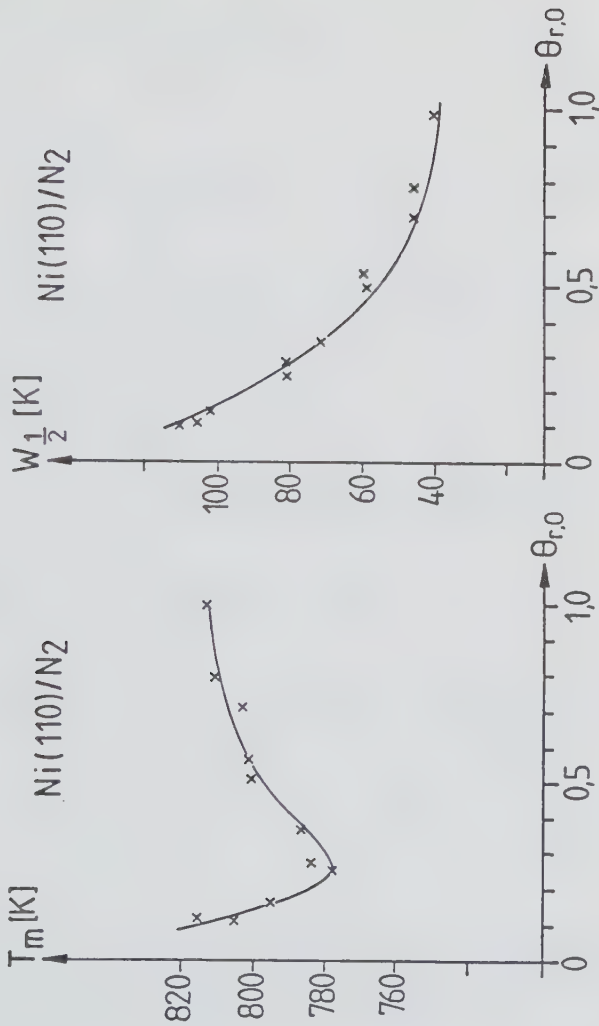


Abb. 4.30.  $T_m$  und  $W_{1/2}$  gegen die relative Anfangsbedeckung  $\theta_{r,0}$  des Stickstoffes

sender Bedeckung einsetzt und desto stärker ist die gleichzeitige Abnahme der Halbwertsbreiten  $W^{1/2}$ . Ein Vergleich der Werte für  $T_m$  aus den theoretischen Spektren mit denen aus den Sauerstoffspektren von Ag (110) (88) zeigt aber, daß offensichtlich noch größere Werte für  $W$  als 10,5 % von  $E_0$  berücksichtigt werden müßten. Die Maxima der Sauerstoffspektren wandern mit zunehmender Bedeckung  $\theta_0$  selbst im Bereich sehr geringer, adsorbierter Mengen, wie z.B.  $\theta_{r,0} = 0,025$  und  $\theta_{r,0} = 0,091$ , zu höheren und nicht zu niedrigeren Temperaturen. Wenn dagegen der Wert für  $W$  10,5 % von  $E_0$  beträgt, tritt diese Verschiebung zu höheren Temperaturen bei den simulierten Spektren erst oberhalb einer Bedeckung von  $\theta_{r,0} = 0,35$  auf.

Auch für die vorliegenden Spektren der Stickstoffdesorption von Ni (110) erkennt man aus der Auftragung von  $T_m$  gegen  $\theta_{r,0}$ , sowie  $W^{1/2}$  gegen  $\theta_{r,0}$ , siehe Abb. 4.30., daß  $W$  größer als 10,5 % von  $E_0$  ist, weil das Minimum von  $T_m$  in Abb. 4.29. bei  $\theta_{r,0} = 0,25$  liegt.  $\theta_{r,0} = 1$  entspricht in dieser Abb. einer absoluten Bedeckung von 0,375 ML. Allerdings ist bei dem System Stickstoff auf Ni (110) die Bestimmung der relativen Bedeckung nur ungenau. Bei Sättigung betrug nach den Augeraufnahmen die absolute Bedeckung 0,45 ML  $N_{ad}$ , die Stickstoffdesorption lieferte aber nur eine Menge von 0,375 ML  $N_{ad}$  (vgl. Abb. 4.28.). Falls  $\theta_{r,0} = 1$  gleich zu 0,45 ML  $N$  angenommen wird, ändert sich allerdings die Lage des Minimums von  $T_m$  in Abb. 4.30. kaum, es läge bei  $\theta_{r,0} = 0,21$ . Besser als aus dem Vergleich der experimentell ermittelten Werte von  $T_m$  und  $W^{1/2}$  läßt sich  $W$  abschätzen, wenn die Abhängigkeit der formalen Desorptionsordnung  $y$  von  $W$ ,  $\theta_r$  und  $T$  untersucht wird.

Um die formale Ordnung  $y$  zu erhalten, geht man von der Desorptionsgleichung 75 aus. Sie lautet in logarithmierter Form:

$$76. \quad \ln p = \ln \frac{v_2 N_s}{8} + 2 \ln \theta_r - (E_0 + W \cdot \theta_r) \frac{1}{RT}$$

Die Ableitung  $d \ln p / d \ln \theta_r$  liefert (nach King) die formale Ordnung der Desorption, wenn  $v_2$  als konstant angenommen werden kann.

$$77. \quad y = \frac{d \ln p}{d \ln \theta_r} = 2 - W \cdot \theta_r \cdot \frac{1}{RT}$$

Aus Gleichung 77 erkennt man, daß für nicht zu kleine  $\theta_r$  eine attraktive Wechselwirkung (d.h.  $W$  ist positiv), zu einer formal niedrigeren Ordnung als 2 führt.

$W = 0$  impliziert natürlich das dann korrekte Resultat  $y = 2$  für rekombinative Desorption.

Eine Auftragung von  $\ln p$  gegen  $\ln \theta_r$ , aus experimentellen Spektren, liefert dann folgenden Zusammenhang:

$$78. \quad \ln p = 2 \ln \theta_r - \frac{W}{RT} \cdot \theta_r + C$$

Der Anstieg dieser Kurve entspricht der formalen Desorptionsordnung  $y$  in Abhängigkeit von  $\theta_r$ . Die Achsenabschnitte der Kurven ergeben sich zu:

$$79. \quad C = \ln \frac{v_2 N_s}{B} - E_0 \cdot \frac{1}{RT}$$

Eine Auftragung der verschiedenen Werte für  $C$  gegen  $1/T$  ermöglicht die Abschätzung von  $E_0$ . Der ungefähre Wert für  $E_0$  ist aber bereits durch die Abschätzung der Werte für  $E_D$  in Abschnitt 4.4.8.2. bekannt.

$$80. \quad E_D = E(\theta_r) = E_0 + W \cdot \theta_r$$

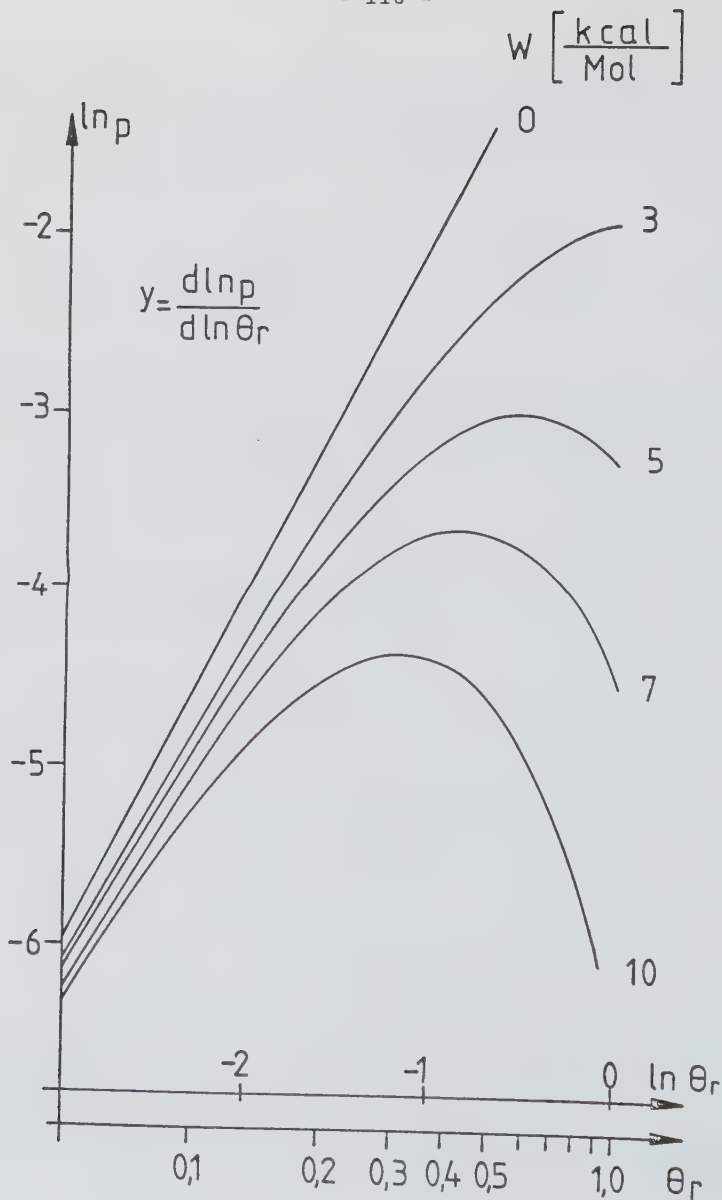


Abb. 4.31. Abhängigkeit der formalen Desorptionsordnung  $y$  von einer attraktiven Wechselwirkung  $W$



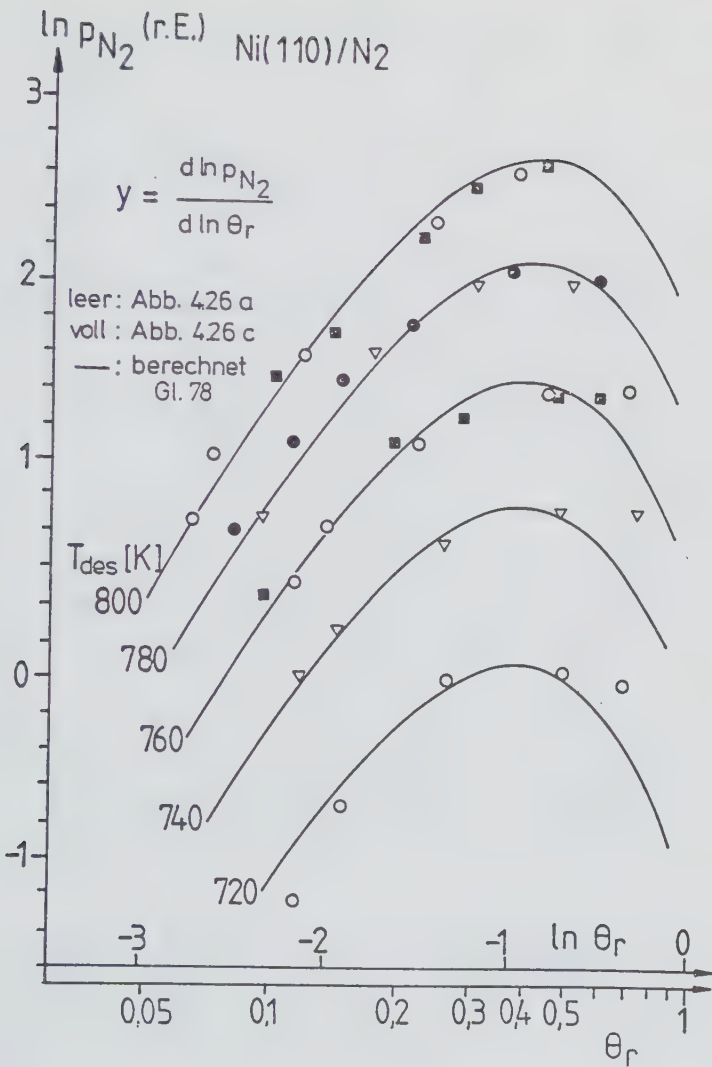


Abb. 4.32. Verlauf der formalen Reaktionsordnung  $y$  bei Stickstoffdesorption von einer  $Ni(110)$ -Oberfläche

Die Abschätzung von  $W$  ist aus der Auftragung  $\ln p$  gegen  $\ln \theta_r$  möglich, wenn der Anstieg der erhaltenen Kurve mit dem einer nach Gleichung 78 berechneten Kurve verglichen wird. In Abb. 4.31. sind einige berechnete Kurven dargestellt. Als Wert für  $T$  wurde 780 K gewählt, und  $C$ , das keinen Einfluß auf die formale Desorptionsordnung ausübt, wurde null gesetzt. Man erkennt, daß bereits bei einem Wert für  $W$  von 3,00 kcal/Mol die formale Desorptionsordnung oberhalb einer relativen Bedeckung  $\theta_r$  von 0,5 nur noch 1 ist. Bei Werten für  $W$  von 7,00 kcal/Mol ergibt sich bis zu einer relativen Bedeckung  $\theta_r$  von 0,2 eine formale Ordnung  $y$  von ungefähr 2, zwischen einer Bedeckung  $\theta_r$  von 0,2 und 0,35 eine von 1, und oberhalb eines Wertes für  $\theta_r$  von 0,35 ist  $y$  kleiner als 1. Inwieweit ein negativer Anstieg der Kurven in Abb. 4.31. für experimentell erhaltene Spektren sinnvoll ist, soll in den Abschnitten 4.4.8.5. und 4.4.8.6. besprochen werden.

Durch die in Abb. 4.32. eingezeichneten Werte für  $\ln p_{N_2}$  und  $\ln \theta_r$ , die sich aus den Spektren der Abb. 4.26a. und 4.26c. ergaben, ließ sich eine durch Gleichung 78 bestimmte Kurve am besten legen, wenn  $W$  zu 7,50 kcal/Mol angenommen wurde.

Der Einfluß der Temperatur auf den Anstieg der Kurven in Abb. 4.32. ist nur gering, aber für gleiche Bedeckungen gilt: Die formale Desorptionsordnung  $y$  erhöht sich mit steigender Temperatur. Eine solche Erhöhung der Ordnung mit der Temperatur fand man auch bei der Desorption des Sauerstoffes von Ag (110) (85).

Wegen der guten Übereinstimmung zwischen den experimentell ermittelten und den berechneten Kurvenanstiegen in Abb. 4.32. erscheint es vernünftig, die Desorption des Stickstoffes von Ni (110) mit dem Desorptionsmodell nach Golze und Grunze zu beschreiben. Der Wert für  $E_0$  sollte etwa dem Wert für  $E_D$  entsprechen, wie er in Abschnitt bei kleinen

Bedeckungen ermittelt wurde, also etwa  $38 \pm 2$  [kcal/Mol]. Da die Wechselwirkungsenergien aus Abb. 4.32. zu 7,5 kcal/Mol abgeschätzt werden konnte, folgt  $W = 0,19 E_0$ .

#### 4.4.8.5. Simulation der Spektren nach dem Modell von Golze und Grunze

Mit Werten für  $E_0$  und  $W$ , die etwa den experimentell bestimmten entsprechen, soll die Desorption des Stickstoffes von Ni (110) nach Gleichung 75 simuliert werden. Als Wert für  $(\nu_2/B) \cdot N_s$  wird  $5 \cdot 10^9$  1/s verwendet.

Diesen Wert erhält man, wenn die Sättigungsbedeckung  $N_s$  zu ungefähr  $4,2 \cdot 10^{14}$  A/cm<sup>2</sup> und der Frequenzfaktor  $\nu_2$  in einem Bereich von  $0,3 \cdot 10^{-5}$  bis  $0,3 \cdot 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/As abgeschätzt wird. Natürlich ist die Abschätzung für den Frequenzfaktor nach der Methode von Chan et al. (48) durch die Wechselwirkung der adsorbierten Teilchen untereinander etwas verfälscht. Solange die Bedeckung aber so klein ist, daß die formale Ordnung der Desorption noch 2 ist, sollten sich realistische Werte für  $\nu_2$  aus der Auswertung der Signale ergeben. Der erhaltene Wert für  $\nu_2$  scheint größenordnungsmäßig richtig zu sein, wie ein Vergleich mit dem Wert für  $\nu_2$  der Desorption des Stickstoffes von Ni (111) zeigt. Benziger und Preston (84) erhielten nämlich durch die Analyse der Halbwertsbreiten einen Wert für  $\nu_2$  von  $1 \cdot 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/A s.

Abb. 4.33. stellt die berechneten Spektren der Stickstoffdesorption von Ni (110) dar, wobei folgende Parameter benutzt wurden:  $E_0 = 37,05$  kcal/Mol,  $W = 6,60$  kcal/Mol und  $(\nu_2/B) \cdot N_s = 5 \cdot 10^9$  1/s. Daneben ist in Abb. 4.33. auch der Verlauf der experimentellen Spektren aus Abb. 4.26a. eingezeichnet.

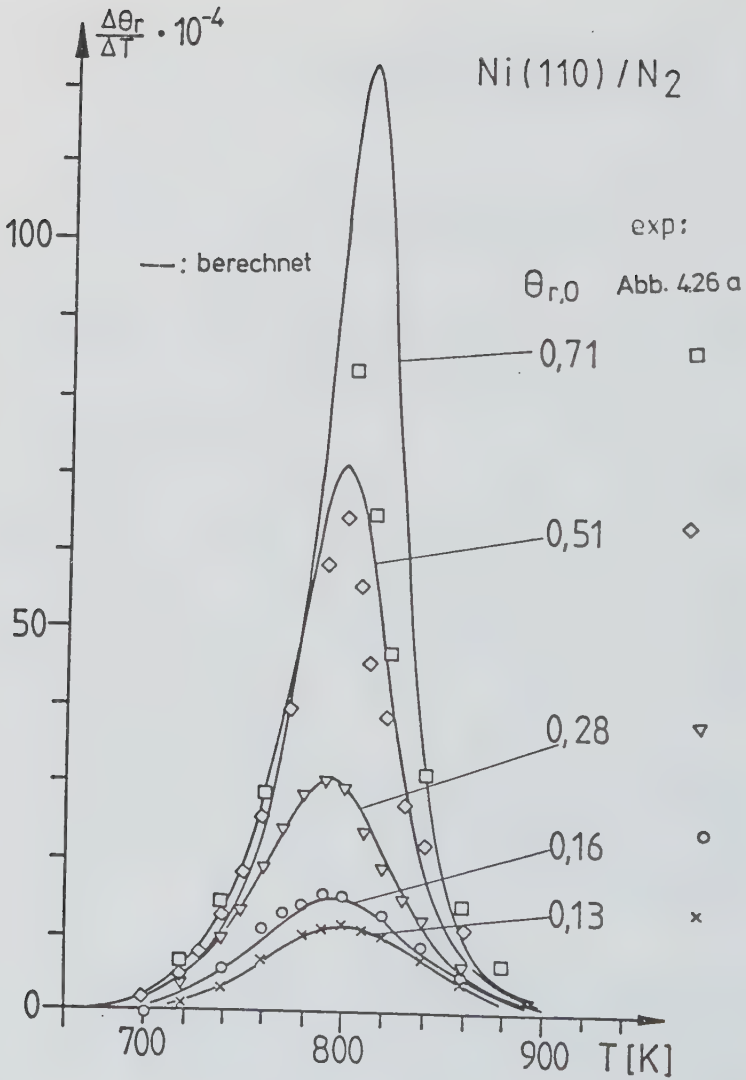


Abb. 4.33. Simulation der Stickstoffdesorption von einer Ni (110)-Oberfläche (Modell Golze und Grunze)

Die Desorptionsrate  $d\theta_r/dT$ , die für die simulierten Spektren berechnet wurde, entspricht dem Betrag nach der Abnahme der relativen Bedeckung pro Temperaturintervall  $\Delta T$ .  $\Delta T$  betrug bei den simulierten Spektren 1 K. Mit den simulierten Spektren gelingt es, bis zu einem Wert für die relative Bedeckung  $\theta_{r,0}$  vor Desorptionsbeginn von 0,512 die experimentellen Werte für  $T_m$  zu beschreiben. Kleine Abweichungen der experimentell erhaltenen Rate von der berechneten, kann an unterschiedlichen Pumpgeschwindigkeiten liegen, die sich auf Grund der langen Zeitdauer einer Adsorptionsserie mit  $NH_3$  ergaben.

Der Unterschied zwischen dem Wert für  $W$ , der in den simulierten Spektren verwandt und dem, der aus Abb. 4.32. abgeschätzt wurde, ließe sich durch Variation der Werte für  $E_0$  und  $(v_2/B) \cdot N_s$  verringern. Entscheidend ist aber die gute Übereinstimmung des Verhältnisses von  $W$  zu  $E_0$ . Bei den simulierten Spektren beträgt  $W$  17,6 %, bei den experimentell erhaltenen dagegen ungefähr 19 % von  $E_0$ .

Offensichtlich reicht aber das Modell nicht aus, um das Desorptionssignal zu beschreiben, das bei einer relativen Anfangsbedeckung von 0,712 entstand. Die Volumendiffusion des Stickstoffes kann bei dieser Bedeckung dafür noch nicht verantwortlich gemacht werden, da aus Abb. 4.28., folgt, daß erst oberhalb  $\theta_{r,0} \approx 0,72$  Stickstoff ins Volumen diffundiert. Das berechnete Signal für  $\theta_{r,0} = 0,712$  ist gegenüber dem gemessenen zu schmal und das Desorptionsmaximum liegt bei zu hoher Temperatur.

Eine Verschiebung der Desorptionskurven auf der niedrigen Temperaturseite der Signale zu höheren Temperaturen mit wachsender relativer Bedeckung bedeutet, daß die formale Ordnung  $y$  der Desorption negativ ist. Tatsächlich ist der Anstieg der Kurven in Abb. 4.31. oberhalb einer relativen Bedeckung  $\theta_r$  von 0,5 für Werte von  $W$ , die größer als 6,00 kcal/Mol sind, negativ.

Auch Jones und Perry (94) fanden bei einer Simulation der Quecksilberdesorption von einer  $W$  (100)-Oberfläche, daß die

Desorption von der fast gesättigten Oberfläche deutlich später einsetzen sollte als von einer Oberfläche geringer oder mittlerer Bedeckung. In den experimentell erhaltenen Spektren beobachteten sie diese Verschiebung allerdings nicht. Sie erklären dies damit, daß wegen Defekte in der Oberfläche vor allem bei hohen Bedeckungen ein Teil der Quecksilberatome schwächer gebunden ist als auf der fehlerfreien Oberfläche.

Es desorbieren also bei Beginn der Desorption mehr Atome als von einer fehlerfreien Oberfläche zu erwarten wären. Die zusätzliche Adsorptionsenergie, die durch die Wechselwirkung der Quecksilberatome untereinander entsteht, fällt damit schneller ab als in ihrem verwendeten Modell, das von einer fehlerfreien Oberfläche ausgeht. Somit bleibt die berechnete Hochtemperaturverschiebung der Desorptionssignale nach hohen Anfangsbedeckungen aus. Diese Erklärung könnte auch für die Desorption des Stickstoffes von Ni (110) nach hohen Anfangsbedeckungen gelten. Durch die Abhängigkeit der Adsorptionsenergie von der Bedeckung kann auch der Verlauf der Rate zwischen 795 und 798 K für eine Desorption aus einer absoluten Anfangsbedeckung  $\theta_{\text{Nad}} > 0,27 \text{ ML}$ , siehe Abb. 4.26c., erklärt werden.

Die Rate bleibt zunächst bei 795 K konstant. Da aber jetzt die Oberflächenkonzentration der Stickstoffatome vermutlich nicht nur durch Desorption, sondern auch durch Volumendiffusion zurückgeht, nimmt die Desorptionsenergie für die Stickstoffatome auf der Oberfläche bei weiterer Erwärmung schneller ab als bei Desorption allein. Dadurch kann bei 798 K die Rate wieder ansteigen.

#### 4.4.8.6. Simulation der Spektren nach dem Modell von King

Nach Kings Modell lautet die Desorptionsrate für dissoziativ adsorbierte Teilchen

$$81. \quad - \frac{d\theta_r}{dT} = \frac{v_2}{B} \theta_{AA} \exp \left( - \frac{E(\theta_r)}{RT} \right)$$

$\theta_{AA}$  ist die relative Bedeckung der besetzten nächsten Nachbarplätze. King (46) nimmt in seinem Modell an, daß die nächsten Nachbarplätze besetzt sein müssen, wenn sich ein aktiver Komplex für die Desorption bilden soll.  $\theta_{AA}$  und  $E(\theta_r)$ , die Aktivierungsenergie der Desorption, sind von der Temperatur  $T$ , von der relativen Bedeckung  $\theta_r$ , von der Wechselwirkungsenergie  $w_K$  der adsorbierten Teilchen und von der Symmetrie der Fläche abhängig.  $w_K$  ist positiv, wenn die Wechselwirkung der adsorbierten Teilchen attraktiv ist. Nach King lautet die Gleichung für  $\theta_{AA}$ :

$$82. \quad \theta_{AA} = \frac{1}{4} z \left[ \theta_r - \frac{2 \theta_r (1-\theta_r)}{\left[ 1 - 4 \theta_r (1-\theta_r) \left( 1 - \exp \frac{w_K}{RT} \right) \right]^{\frac{1}{2}} + 1} \right]$$

$z$  ist wegen der zweizähligen Symmetrie der Ni (110)-Oberfläche 2.

Für  $w_K \rightarrow 0$  oder  $T \rightarrow \infty$  wird daraus:

$$83. \quad \theta_{AA} = \frac{1}{2} \theta_r^2$$

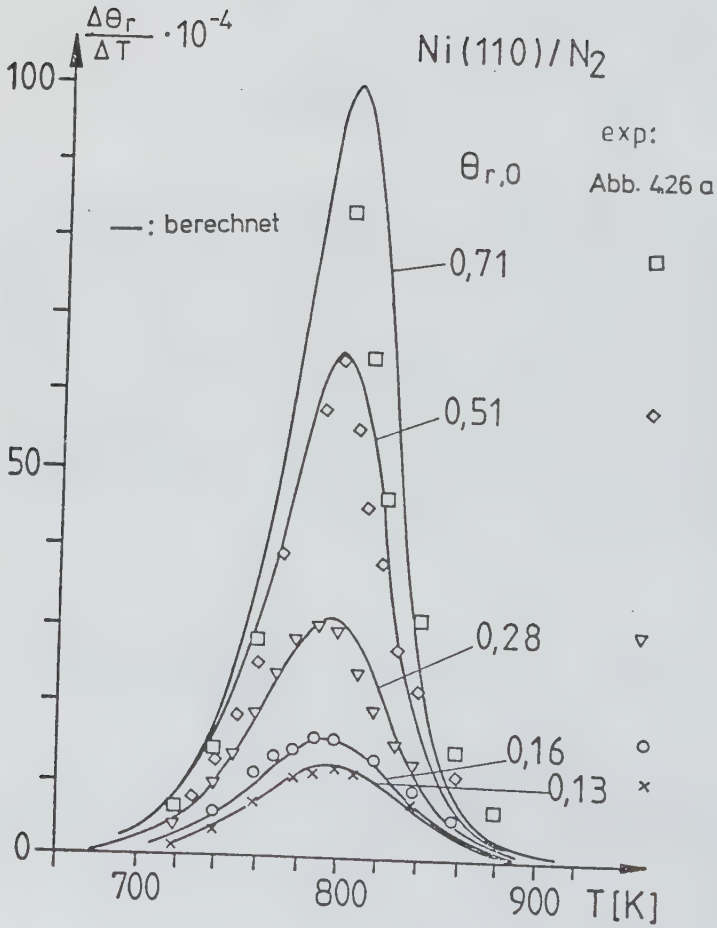


Abb. 4.34. Simulation der Stickstoffdesorption von einer Ni (110)-Oberfläche (Modell King)



Die Desorptionsrate ist also dann nach Gleichung 81 proportional dem Quadrat der Bedeckung, wie es auch nach der Gleichung von Polanyi-Wigner, vgl. Abschnitt 2.4. oder nach dem Modell von Golze und Grunze der Fall ist, vgl. Abschnitt 4.4.8.4.

Die Aktivierungsenergie  $E(\theta_r)$  der Desorption in diesem Modell ist

$$84. \quad E(\theta_r) = E_0 + z w_K \left[ 1 - \frac{1 - 2 \theta_r}{\left[ 1 - 4 \theta_r (1 - \theta_r) \left( 1 - \exp \frac{w_K}{RT} \right) \right]^{\frac{1}{2}}} \right]$$

Wiederum vereinfacht sich Gleichung 84 für den Fall, daß  $w_K/RT$  gegen null geht. Für  $z = 2$  folgt

$$85. \quad E(\theta_r) = E_0 + 2 \cdot 2 w_K \cdot \theta_r$$

Gleichung 85 entspricht dem Ausdruck, den Golze und Grunze für  $E(\theta_r)$  in ihrem Modell verwenden, nämlich  $E(\theta_r) = E_0 + W \theta_r$ . Bei einer Kalkulation der Spektren nach King sollte deswegen  $w_K$  ungefähr ein Viertel der Wechselwirkungsenergie  $W$  betragen, die sich bei der Simulation der Spektren nach Golze und Grunze ergab.

In Abb. 4.34. sind die Spektren dargestellt, die durch eine Simulation der Desorption nach dem Modell von King entstanden. Die verwendeten Werte für die simulierten Spektren betragen 36,55 kcal/Mol für  $E_0$ ,  $5 \cdot 10^9$  (1/s) für  $(v_2/8) \cdot N_S$  und 1,41 kcal/Mol für  $w_K$ .  $4 w_K$ , das dem Betrag nach ungefähr  $W$  aus dem Modell nach Golze und Grunze entsprechen soll, beträgt 15,4 % von  $E_0$ . Die attraktive Wechselwirkung der Stickstoffatome auf Ni (110) ist also schwächer als die der Sauerstoffatome auf Ag (110). Nach Bowker (88) beträgt der Wert für  $4 w_K$  bei Sauerstoff auf Ag (110) 19 % von  $E_0$ .

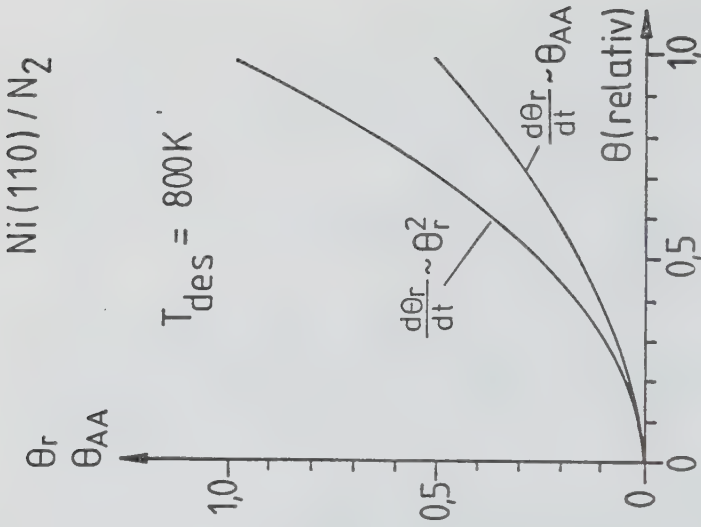


Abb. 4.35. Vergleich zwischen statistischer Desorption,  $d\theta_r/dt \sim \theta_r^2$ , und Des. aus besetzten Nachbarplätzen,  $d\theta_r/dt \sim \theta_{AA}$

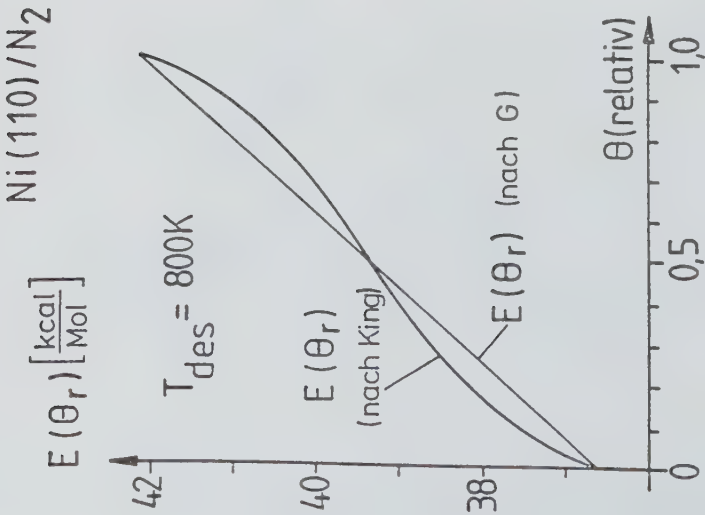


Abb. 4.36.  $E(\theta_r)$  als Funktion der rel. Bedeckung  $\theta_r$

Gemäß der Anordnung der adsorbierten Stickstoffatome, wie sie Klauber et al. (73) für die p (2 x 3) Struktur vorschlagen, besitzt jedes Stickstoffatom nur einen nächsten Nachbarn. Falls also die Stickstoffatome vor der Desorption nicht frei beweglich sind, so beträgt der Symmetriefaktor  $z$  nur 1 anstatt 2. Dies beeinflusste bei einer Simulation der Spektren aber nicht das Verhältnis von  $w_K$  zu  $E_0$ , sondern nur der Frequenzfaktor  $\nu_2$  ergäbe sich für  $z = 1$  doppelt so groß wie für  $z = 2$ . Da aber  $\nu_2$  in einem Bereich von  $1 \cdot 10^{-5}$  bis  $1 \cdot 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/A s liegt, kann angenommen werden, daß die Stickstoffatome auf der Oberfläche bei Erreichen der Desorptionstemperatur frei beweglich sind, wie es nach Lapujoulade und Neil (96) für diesen kleinen Frequenzfaktor der Fall sein sollte. Somit ist die Annahme eines Wertes für  $z$  von 2 vertretbar.

#### 4.4.8.7. Vergleich der Desorptionsmodelle

Aus einem Vergleich der Abb. 4.33. mit Abb. 4.34. erkennt man, daß die Desorption des Stickstoffes von einer Oberfläche mit hoher Anfangsbedeckung durch das Modell nach King besser beschrieben wird. Mit dem Modell nach King ergeben sich vor allem breitere Signale als mit dem Modell nach Golze und Grunze (95). Dies liegt aber nicht allein daran, daß das Verhältnis  $4 w_K$  zu  $E_0$  etwas kleiner als das von  $W$  zu  $E_0$  gewählt wurde. Wie sich im folgenden zeigen läßt, ergibt das Modell nach King auch breitere Signale, wenn  $E(\theta_r)$  für  $\theta_r = 0$  und  $\theta_r = 1$  in beiden Modellen gleiche Werte besitzt, d.h.  $4 w_K = W$ , und  $E_0$  ist in beiden Modellen gleich.

Dazu sind in Abb. 4.35. die Größe  $\theta_{AA}$ , in Abb. 4.36. die Desorptionsenergie  $E(\theta_r)$  (nach King) in Abhängigkeit von der Bedeckung  $\theta_r$  bei einer Temperatur von 800 K dargestellt. Daneben sind auch  $\theta_r^2$  und  $E(\theta_r)$  (nach Golze und Grunze) eingezeichnet.  $E_0$  wurde für beide Modelle zu 36,55 kcal/Mol

gewählt. Man sieht aus den Abbildungen, daß bei einer Abnahme der Bedeckung  $\theta_r$  von 0,8 bis 0,2 sowohl  $E(\theta_r)$  (King) als auch  $\theta_{AA}$  nicht so stark abfallen, wie die entsprechenden Ausdrücke aus dem Modell nach Golze und Grunze. Dies bedeutet, die Rate  $d\theta_r/dT$  ändert sich während der Desorption nach dem Modell von King weniger, was zu breiteren Signalen führt.

Weiterhin ergeben sich für die Simulation nach dem Modell von King niedrigere Temperaturen  $T_m$  für die Desorptionsmaxima der Signale, die von Oberflächen hoher Bedeckung  $\theta_{r,0}$  entstehen.  $E(\theta_r)$  (nach King) ist nämlich für eine Bedeckung von  $\theta_r = 0,5$  bis 1 stets kleiner als  $E(\theta_r)$  (nach Golze und Grunze).

Die voneinander abweichenden Werte für  $T_m$  bzw.  $W^{1/2}$  (Halbwertsbreite des Signales), die sich nach gleicher Anfangsbdeckung  $\theta_{r,0}$  je nach Modell ergeben, können auf einen Unterschied in der formalen Desorptionsordnung  $y$  zurückgeführt werden.

Für das Modell nach Golze und Grunze bestimmt sich  $y$  zu (vgl. Abschnitt 4.4.8.4.):

$$77. \quad y = \frac{d \ln p}{d \ln \theta_r} = 2 - \frac{W \cdot \theta_r}{RT},$$

Für dieses Modell wurde statistische Desorption angenommen, deswegen die 2 in Gleichung 77. Eine Erniedrigung der Ordnung von 2 kann nur der zweite Term in Gleichung 77 bewirken.

Die formale Ordnung  $y$  der Desorption nach dem Modell von King erhält man, wenn die logarithmierte Form der Gleichung 81 in Abschnitt 4.4.8.6. nach  $\ln \theta_r$  abgeleitet wird:

$$86. \quad y = \frac{d \ln p}{d \ln \theta_r} = \frac{d \ln \theta_{AA}}{d \ln \theta_r} - \frac{1}{RT} \frac{d E(\theta_r)}{d \ln \theta_r}$$

Innerhalb kleiner Bereiche von  $\theta_r$  kann  $\theta_{AA}$  in Abb. 4.35. durch

$$87. \quad \theta_{AA} = n \theta_r^q$$

angenähert werden, siehe King. Weiterhin gilt:

$$88. \quad \frac{d E(\theta_r)}{d \ln \theta_r} = \frac{d E(\theta_r)}{d \theta_r} \cdot \theta_r$$

$\frac{d E(\theta_r)}{d \theta_r}$  ist der Anstieg von  $E(\theta_r)$  mit der Bedeckung in

Abb. 4.36.

Mit 87 und 88 folgt für 86

$$89. \quad y = \frac{d \ln p}{d \ln \theta_r} = q - \frac{d E(\theta_r)}{d \theta_r} \frac{\theta_r}{RT}$$

Bei sehr kleinen attraktiven Wechselwirkungen, wenn  $w_K/RT$  gegen null geht, gilt:  $q = 2$ ; (siehe Gleichung 83, Abschnitt 4.4.8.6.) und  $d E(\theta)/d \theta_r = 4 w_K = W$ ; (siehe Gleichung 85, Abschnitt 4.4.8.6.).

Gleichung 89 geht also in 77 über. Beide Modelle unterscheiden sich jetzt nur dadurch, daß nach King gilt:  $\theta_{AA} = 1/2 \theta_r^2$ . Dies drückt sich in der Desorptionsgleichung nach King durch den Faktor  $1/2$  aus, was sich durch die Wahl eines doppelt so großen Frequenzfaktors wie für das Modell nach Golze und Grunze leicht ausgleichen läßt. Die Beschreibung einer Desorption nach 2. Ordnung müßte mit beiden Modellen

also gleich gut möglich sein, wenn nur eine kleine attraktive Wechselwirkung zu berücksichtigen ist. Tatsächlich ist dies bei der Desorption des Stickstoffes von  $\text{FeNi}_3$  (110) der Fall.

Bei einer attraktiven Wechselwirkung und einer Desorptionstemperatur in den Größenordnungen wie hier für Stickstoff auf Ni (110), bewirkt nach dem Modell King bereits der 1. Term in Gleichung 89 eine Erniedrigung der Ordnung von 2. Für kleine Bedeckungen gilt nach Abb. 4.35.:  $\theta_{AA} \approx \theta_r^{1,6}$ ,  $q$  in Gleichung 89 ist also 1,6.

Der zweite Term in Gleichung 89 ist bei einer Bedeckung von  $\theta_r = 0$  bis  $\theta_r = 0,15$  sicher größer als der entsprechende in Gleichung 77, da  $d E(\theta_r) \text{ (King)} / d \theta_r$  größer als  $d E(\theta_r) \text{ (Golze)} / d \theta_r$  ist, siehe Abb. 4.36. Somit sieht man aus Gleichung 77 und 89, daß nach dem Modell von Golze und Grunze der Betrag von  $W$  größer als  $4 w_K$  sein muß, wenn für kleine Bedeckungen  $\theta_r$  die gleiche formale Ordnung  $y$  wie nach dem Modell von King erhalten werden soll. Dies verursacht aber bei hohen Bedeckungen  $\theta_r$  deutliche Abweichungen der beiden Modelle voneinander.

Gemessen an den tatsächlichen Spektren, scheint das Modell King bessere Ergebnisse zu liefern.

Im Grenzfall sehr großer attraktiver Wechselwirkungen und niedriger Desorptionstemperaturen folgt für den Anstieg der Energie ( $\theta_r$ ) mit der Bedeckung  $\theta_r$  nach dem Modell von King:

$$90. \quad \frac{d(E(\theta_r))}{d(\theta_r)} = 0 \quad \text{für } \theta \neq 0 \text{ und } \theta \neq 1$$

Mit 90 ergibt sich für 89

$$91. \quad y = \frac{d \ln p}{d \ln \theta_r} = \frac{d \ln \theta_{AA}}{d \ln \theta_r} = q$$

$E(\theta_r)$  ist konstant und bewirkt keine Erniedrigung der formalen Ordnung mehr. Damit gleicht dieser Grenzfall dem Modell Engelhardt und Menzel (85).

In (86) ist die Rate der Sauerstoffdesorption von Ag (110) bei niedriger Temperatur proportional der Anzahl der Sauerstoffketten, hier nach King ist sie proportional  $\theta_r^q$ .  $q$  sinkt allerdings nie auf null ab, sondern nur auf 1. Eine Ordnung von null, wie sie bei konstant bleibender Anzahl der Ketten beim "Kettenmodell" auftreten kann, ist demnach nicht zu erwarten.

So beschreibt das Modell King im Grenzfall hoher Wechselwirkung nicht alle Eigenschaften der Desorption nach dem "Kettenmodell". Bei niedriger Desorptionstemperatur folgt aber aus beiden Modellen, daß die Desorptionsenergie  $E(\theta_r)$  von der Bedeckung unabhängig ist. Im Grenzfall kleiner Wechselwirkung dagegen geht das Modell von King vollkommen in das von Golze und Grunze über.

#### 4.4.8.8. Vergleich zwischen der Desorption des Stickstoffes von Eisen und Nickel

Ähnlich wie von Ni (110) desorbiert Stickstoff von Einkristalloberflächen des Eisens (110), (100), (111) und von Eisenfolien erst oberhalb 720 K (23, 24, 28, 30, 99).

Auf Grund der schmalen Signale und der geringen Verschiebung der Desorptionsmaxima schließen alle Autoren auf eine Desorptionsordnung von 1. Für die Aktivierungsenergien der Desorption schätzen Ertl et al. (99) für die verschiedenen Oberflächen etwa folgende Werte ab: 56 kcal/Mol für Fe (110), 58 kcal/Mol für (100), 51 kcal/Mol für (111) und 51 bis 54 kcal/Mol für Eisenfolien. Sowohl nach  $\text{NH}_3$  Adsorption und Zerfall auf Eisenoberflächen (28, 30, 98, 98, 99) als auch nach Stickstoffadsorption bei Temperaturen oberhalb von 300 K (10, 23, 24, 100, 101) liegt oberhalb 470 K nach Desorption des Wasserstoffes (27) nur noch atomar adsorbierter



Stickstoff auf allen Eisenoberflächen vor. Anstatt einer Ordnung von 1 wäre zunächst eine von 2 zu erwarten, wenn die Rekombination der Stickstoffatome die Desorptionsrate bestimmt. Die beobachtete Ordnung von 1 könnte wie bei der Desorption von Ni (110) als eine formale Ordnung von  $y$  aufgefaßt werden, wobei eine attraktive Wechselwirkung der Stickstoffatome für die Erniedrigung der tatsächlichen Ordnung  $x$ , die 2 beträgt, verantwortlich wären.

In dem Modell von Golze und Grunze (95) ist es aber nicht möglich, die Wechselwirkungsenergie  $W$  so zu wählen, daß für alle relativen Bedeckungen  $\theta_r$  eine formale Ordnung von 1 zu erwarten wäre, siehe Abb. 4.31.

Wenn nach hohen Bedeckungen auf der Oberfläche, ( $\theta_r$  größer als 0,7), die Desorption formal nach 1. Ordnung erfolgt, so sollte bis zu einer Bedeckung von  $\theta_r$  ist 0,25 eine Ordnung von 2 vorliegen, Abb. 4.31.

Diese Änderung der Ordnung wurde aber von keinem der Autoren für die Stickstoffdesorption von Eisenoberflächen berichtet. Ähnliche Überlegungen zeigen, daß auch nach dem Modell von King (46) eine formale Ordnung von 1 für hohe Bedeckungen mit einer Ordnung von 2 für niedrige Bedeckungen einhergeht.

Mit obigen Desorptionsmodellen läßt sich die Stickstoffdesorption von Eisenoberflächen also nicht erklären. Eine Ordnung von 1 würde aber verständlich sein, wenn der Zerfall eines Oberflächennitrids der Schritt wäre, der die Desorptionsrate bestimmt. Diese Idee, die Stickstoffdesorption von Eisen durch den Zerfall eines "Oberflächennitrids" zu erklären, vertraten zuerst Emmett und Love (102), Ertl et al. (99) konnten später deren Richtigkeit zeigen. Folgende Beobachtungen und Überlegungen unterstützen die Idee von Emmett und Love.

- 1.) Mit zunehmenden  $\text{NH}_3$  oder  $\text{N}_2$  Dosen bleibt die Stickstoffmenge, die mit Augerspektren erfaßt wird, gegenüber der zurück, die aus den thermischen Desorptionsspektren abgeschätzt wird.



Nach Weiß (103) und Ertl et al. ein Hinweis, daß Stickstoff nicht nur auf der ersten Schicht adsorbiert vorliegt, sondern auch in untere Atomlagen eingebaut wird. Auch Sputterprofile, die von der Probenpräparation abhängen, lassen auf die Bildung eines "Oberflächennitrides" nach  $\text{NH}_3$  Zerfall schließen (99).

- 2.) Die stöchiometrische Zusammensetzung der mit Stickstoff gesättigten Eisenflächen entspricht der von  $\text{Fe}_4\text{N}$ . Zusätzlich können die beobachteten Überstrukturen mit bestimmten kristallographischen Flächen des bekannten (fcc)  $\text{Fe}_4\text{N}$  Volumennitrides (104, 105) verknüpft werden (99). Bei der  $c(2 \times 2)$  Struktur des  $\text{N}_{\text{ad}}$  auf Fe (100) liegt fast die selbe Anordnung der Atome wie in der (002) Fläche des  $\text{Fe}_4\text{N}$  Volumennitrides vor. Auf Fe (110) und Fe (111) bewirkt adsorbierter Stickstoff eine Rekonstruktion der obersten Atomlagen. Die Anordnung der Atome ist nach der Rekonstruktion ähnlich wie in der (111) Fläche von  $\text{Fe}_4\text{N}$ .
- 3.) Die Aktivierungsenergie für den Zerfall von  $\text{Fe}_4\text{N}$  zu Fe und  $\text{N}_2$  beträgt ungefähr 50 kcal/Mol (99, 106, 107), ein Wert, wie er auch für die Stickstoffdesorption von Eisenoberflächen gefunden wurde. Auch die Kinetik für den Zerfall ist ähnlich wie die Desorptionskinetik.

Die Betrachtungen verdeutlichen, daß der Zerfall des Volumennitrids  $\text{Fe}_4\text{N}$  und die Stickstoffdesorption von Eisenoberflächen über denselben geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, nämlich über den Zerfall des "Oberflächennitrids" verlaufen.

Ein solcher gemeinsamer Schritt, der Zerfall desselben "Oberflächennitrides", kann aber nicht für die Desorption des Stickstoffes von verschiedenen Nickelflächen und für den Zerfall der bekannten (fcc)  $\text{Ni}_4\text{N}$  oder (hcp)  $\text{Ni}_3\text{N}$  Volumennitride (108-111) angenommen werden. Folgende Beobachtungen

sprechen dagegen, daß die Vorstellung von Emmett und Love, also Zerfall von Nickelnitrid, auch auf die Stickstoffdesorption von Nickel übertragbar wäre.

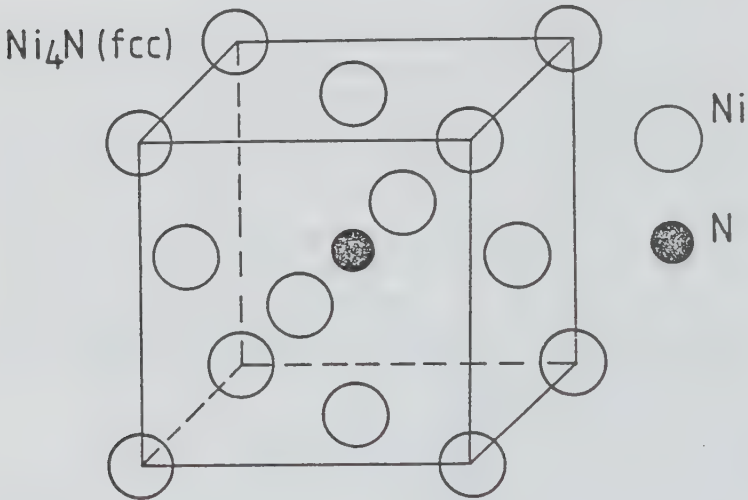


Abb. 4.36. Einheitszelle von (fcc)  $\text{Ni}_4\text{N}$

- 1.) Mit zunehmender  $\text{NH}_3$  Dosis ist die von Augerspektren erfaßte, adsorbierte Stickstoffmenge etwas größer als die desorbierte Stickstoffmenge, siehe Abb. 4.28. Auch werden die Desorptionssignale des Stickstoffes nicht von der Proben temperatur bei  $\text{NH}_3$  Zugabe beeinflusst. Offenbar wird Stickstoff nicht in untere Atomlagen eingebaut, wie es bei der Bildung eines Oberflächennitrides zu erwarten ist.

- 2.) Die  $p(2 \times 3)$  Struktur des Stickstoffes auf Ni (110) kann weder mit einer kristallographischen Fläche von (fcc)  $\text{Ni}_4\text{N}$  ( $a = 3,72 \text{ \AA}$ ), oder von (hcp)  $\text{Ni}_3\text{N}$  ( $a = 2,67 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,30 \text{ \AA}$ ) in Verbindung gebracht werden. Nach Roman und Riwan (72) könnte die  $p(2 \times 3)$  Struktur allerdings als "precursor" für  $\text{Ni}_4\text{N}$  (fcc) aufgefaßt werden, wenn die Stickstoffatome auf Brückenplätzen säßen. Eine Aufweitung des Nickelgitters von  $3,52 \text{ \AA}$  auf  $3,72 \text{ \AA}$ , wie sie allerdings für  $\text{N}_{\text{ad}}$  auf Ni (110) nie beobachtet wurde, führte zu einer Anordnung der Atome wie in der (110)-Fläche von (fcc)  $\text{Ni}_4\text{N}$ , siehe Abb. 4.36. Nach Klauber et al. (73) sitzt  $\text{N}_{\text{ad}}$  aber nicht auf Brückenplätzen, Abb. 4.18. Auch Conrad et al. (112) stellten fest, daß die beobachtete  $(6 \times 2)$  Struktur des Stickstoffes auf Ni (111) in keinen Zusammenhang mit irgendeiner kristallographischen Fläche der Volumennitride gebracht werden kann.
- 3.) Der Zerfall von  $\text{Ni}_3\text{N}$ , das stabiler als  $\text{Ni}_4\text{N}$  ist (108, 109, 113), setzt in Stickstoff- oder Ammoniakatmosphäre bei 680 K (113), im Vakuum dagegen bereits bei 563 K ein (108, 114). Diese Zerfallstemperatur des Volumennitrids  $\text{Ni}_3\text{N}$  liegt damit wesentlich unterhalb jenen Temperaturen, bei denen der Desorptionsbeginn des atomar adsorbierten Stickstoffs von den einzelnen Oberflächen beobachtet wird. Von Ni (110) setzt die Desorption bei 700 K, siehe Abb. 4.26., von Ni (111) bei 800 K (84) und von Ni (100) bei einer Bedeckung von 0,25 ML  $\text{N}_{\text{ad}}$  bei 700 K (115) ein. Nach  $\text{N}_2^+$  Ionen Implantation auf Ni (100) wurde Stickstoffdesorption erst oberhalb 800 K beobachtet (116). Von Ni (111) erfolgt die Desorption nach 2. Ordnung. Die Aktivierungsenergie beträgt etwa 50 kcal/Mol, der Frequenzfaktor etwa  $4 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{As}$ . Auch von Ni (100) desorbiert Stickstoff nach 2. Ordnung, wenn die Bedeckung nach NO Adsorption (115) kleiner als 0,25 ML  $\text{N}_{\text{ad}}$  war. Vermutlich wegen der Wech-

selwirkung mit adsorbiertem Sauerstoff ließen sich zwei Desorptionssignale des Stickstoffes beobachten, nämlich bei 775 K und 910 K. Die Desorptionskinetik des Stickstoffes ist also nicht für alle Oberflächen gleich.

Offenbar fehlen für Nickeloberflächen mit atomar adsorbierten Stickstoff bedeckte entsprechende Beobachtungen wie für Eisenoberflächen, die auf die Bildung eines "Oberflächen-nitrides" hinwiesen. Um so wahrscheinlicher erscheint es dadurch, daß eine attraktive Wechselwirkung der Stickstoffatome untereinander für die beobachtete Änderung der formalen Ordnung der Stickstoffdesorption von Ni (110) verantwortlich ist.

Lediglich von Ni (210) könnte die Stickstoffdesorption durch den Zerfall eines Oberflächennitrids erklärt werden, da die Desorption bereits bei 550 K einsetzt (117).

Ertl und Huber (118) konnten auf Grund kinetischer Überlegungen zeigen, daß unter stationären Bedingungen, wenn die Temperatur nicht zu hoch und oder der  $\text{NH}_3$  Druck groß ist, die Stickstoffdesorption der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des  $\text{NH}_3$  Zerfalles an Eisen ist. Dementsprechend stimmt die Aktivierungsenergie des  $\text{NH}_3$  Zerfalles an Eisen unter bestimmten Drücken und Temperaturen, wie sie durch kinetische Messungen in früheren Arbeiten abgeschätzt wurde (106, 107, 119), mit der Aktivierungsenergie der  $\text{N}_2$  Desorption von Einkristalloberflächen des Eisens überein.

Aus entsprechenden kinetischen Messungen folgte in (119, 120) für die Aktivierungsenergie des  $\text{NH}_3$  Zerfalles an Nickel ungefähr 43 kcal/Mol. Die Aktivierungsenergie der Stickstoffdesorption von der Ni (110)-Oberfläche wurde in Abschnitt 4.4.8.4. je nach Bedeckung zwischen 36 und 43 kcal/Mol abgeschätzt. Man beobachtet also eine entsprechende Übereinstimmung der Aktivierungsenergien wie bei Eisen.

Die Aktivierungsenergie des  $\text{NH}_3$  Zerfalles an Eisen bzw. die

Aktivierungsenergien der Stickstoffdesorption von Einkristalloberflächen des Eisens sind etwas größer als die entsprechenden Aktivierungsenergien bei Nickel.

Nickel besitzt aber gegenüber dem  $\text{NH}_3$  Zerfall eine geringere Aktivität als Eisen (120, 15). Kinetische Messungen von Kunsmann (119) zeigen, daß der präexponentielle Faktor A für den  $\text{NH}_3$  Zerfall,

$$-\frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = A e^{\frac{-E_A}{RT}}$$

an Nickel bei  $\approx 800 \text{ K}$  1000mal kleiner als an Eisen ist. Auch die Größe der Frequenzfaktoren für die Stickstoffdesorption von Einkristalloberflächen des Eisens und von der Ni (110)-Oberfläche geben einen Hinweis auf die Aktivität von Eisen und Nickel hinsichtlich des  $\text{NH}_3$  Zerfalles.  $v_1$  für die Stickstoffdesorption von Einkristalloberflächen des Eisens beträgt ungefähr  $10^{13} \text{ (1/s)}$  (23, 24). Das Produkt von dem Frequenzfaktor der Stickstoffdesorption von der Ni (110) Oberfläche und der Stickstoffkonzentration auf der Oberfläche übersteigt dagegen  $5 \cdot 10^{10} \text{ (1/s)}$  sicher nicht.

Auch für den Zerfall von  $\text{NH}_{3,\text{ad}}$  zu  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  beobachtete man auf der Ni (110)-Oberfläche einen ungefähr 1000mal kleineren Frequenzfaktor als z.B. auf der Fe (110)-Oberfläche, siehe Abschnitt 4.4.7. Die Aktivierungsenergie für den  $\text{NH}_{3,\text{ad}}$  Zerfall war hingegen auf der Ni (110)-Oberfläche ungefähr so groß wie auf der Fe (110)-Oberfläche. Die typischen Unterschiede zwischen Eisen und Nickel im Verhalten gegenüber  $\text{NH}_3$  und  $\text{N}_2$  beruhen vermutlich auf den Größenunterschied der Frequenzfaktoren bestimmter Reaktionen. Möglicherweise ist dafür die unterschiedliche Kristallstruktur von Nickel und Eisen verantwortlich. Auch bei Untersuchungen z.B. zur  $\text{NH}_3$  Synthese an Fe-Ni Legierungen in (121), die bis zu 30 % Ni enthalten, fällt der Frequenzfaktor der Synthese um ungefähr den Faktor 1000 gegenüber reinem Eisen ab, sobald die flächenzentrierte Phase der Legierung vorliegt.

#### 4.5. $\text{NH}_3$ Adsorption und Zerfall auf mit Sauerstoff vor- belegten Ni (110)-Oberflächen

##### 4.5.1. Präparation der Probe

Für  $\text{NH}_3$  Adsorption auf Ni (110)-Oberflächen, die mit Sauerstoff vorbelegt waren, wurde die Probe folgendermaßen präpariert:

Sauerstoff wurde bei 178 K adsorbiert, und danach wurde die Probe mindestens 10 Minuten bei der Temperatur gehalten, bei der die  $\text{NH}_3$  Adsorption durchgeführt wurde. Als Adsorptionstemperatur für  $\text{NH}_3$  wurden folgende Temperaturen gewählt: 178 K, 367 K, 518 K und 600 K. Häufig verwandte Sauerstoffdosen waren 0,25 L, 0,5 L, 0,75 L, 1 L, 2 L und 5 L.

Mit Hilfe von Ergebnissen in der Literatur (122-131) soll die absolute Menge des adsorbierten Sauerstoffes abgeschätzt werden, sowie seine Eigenschaften näher charakterisiert werden.

Eine Adsorptionstemperatur von 178 K für Sauerstoff wurde vor allem deswegen verwendet, um die  $\text{NH}_3$  Adsorption auf der vorbelegten Ni (110)-Oberfläche besser mit der auf der vorbelegten  $\text{FeNi}_3$  (110)-Oberfläche vergleichen zu können. Nur bei Temperaturen um etwa 178 K, dagegen nicht bei Temperaturen oberhalb von 300 K, stimmt das Adsorptionsverhalten von Sauerstoff auf Ni (110) mit dem von Sauerstoff auf  $\text{FeNi}_3$  (110) überein.

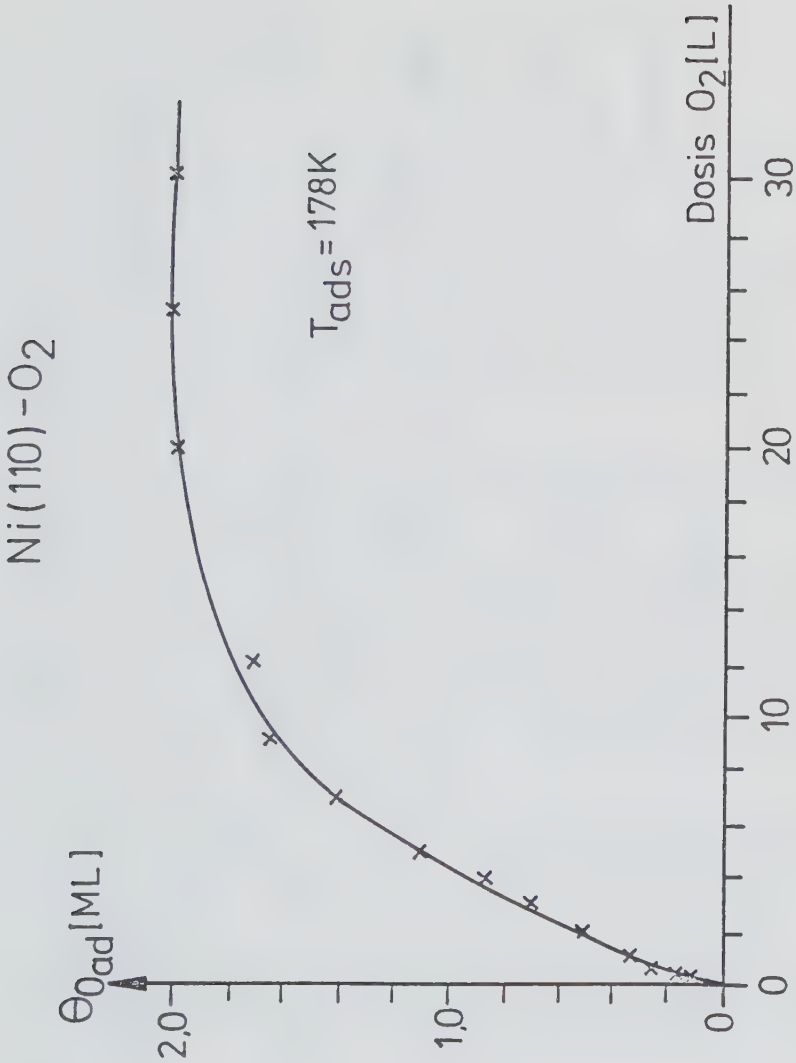


Abb. 4.37. Die Sauerstoffbedeckung auf einer Ni (110)-Oberfläche als Funktion der O<sub>2</sub> Dosis bei  $T_{\text{ads}} = 178\text{ K}$

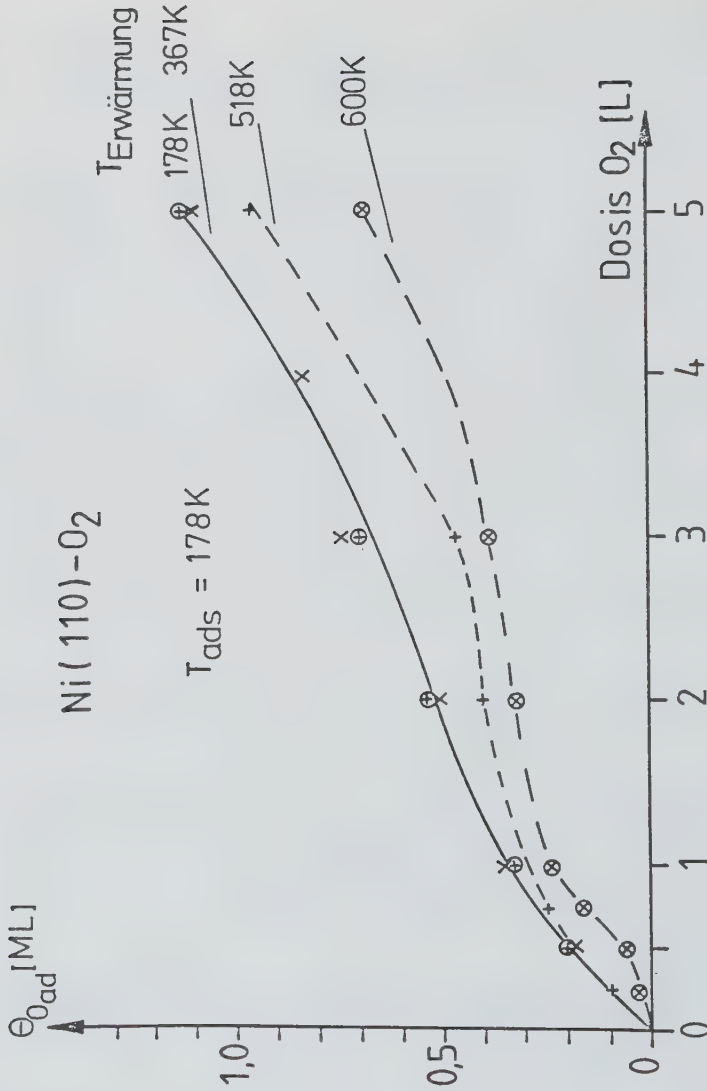


Abb. 4.38. Die Sauerstoffbedeckung auf einer Ni (110)-Oberfläche nach  $\text{O}_2$  Angebot bei 178 K und anschließender Erwärmung



#### 4.5.2. Charakterisierung der vorbelegten Ni (110)- Oberflächen

Abb. 4.37. zeigt, daß die Adsorptionskinetik des Sauerstoffs auf Ni (110) bei 178 K ähnlich verläuft, wie bei Adsorptionstemperaturen zwischen 300 und 500 K (122 - 128). Die Sättigungsbedeckung ist so groß wie bei den höheren Adsorptionstemperaturen, wie sich aus dem Vergleich der Augerspektren ergibt. Die absolute Bedeckung nach Sättigung wurde in (124, 127, 131) zu 2 ML angegeben. Bei Sättigung betrug das Größenverhältnis des Augersignales von Sauerstoff bei 520 eV zu dem von Ni bei 716 eV 3,15.

Mit Hilfe von Augerspektren kann also die absolute Bedeckung nach Sauerstoffdosen bei 178 K und anschließender Erwärmung abgeschätzt werden, siehe Abb. 4.38.

Durch Vergleich der Leedergebnisse in (124, 125, 129), der Austrittsarbeit in (125), sowie der Veränderungen der Augersignale des Nickels bei 61 eV und 848 eV in (123, 126) mit entsprechenden Untersuchungen der vorbelegten Oberflächen, kann der Zustand des Sauerstoffes in Abhängigkeit von der Proben temperatur und der Bedeckung charakterisiert werden, siehe Abb. 4.39.

Bei allen Temperaturen lag Sauerstoff unterhalb  $\theta = 0,4$  ML  $O_{ad}$  nur chemisorbiert vor. Die bekannten Adsorbatstrukturen bildeten sich erst oberhalb 400 K vollständig aus. Die Bedeckungen für die beobachteten Überstrukturen stimmen mit den Angaben in (124, 125, 129) überein. Mit verschiedenen Rekonstruktionsmodellen für Ni (110)/ $O_{ad}$  Oberflächen wurde in (125, 129, 130) versucht, die Überstrukturen zu erklären. Die Modelle von Engel und Rieder (129) gelten heute als richtig.

Oberhalb  $\theta = 0,4$  ML bildeten sich NiO Inseln aus, solange die Temperatur bei Erwärmung 520 K nicht überschritt.

Ni(110)/O<sub>2</sub>

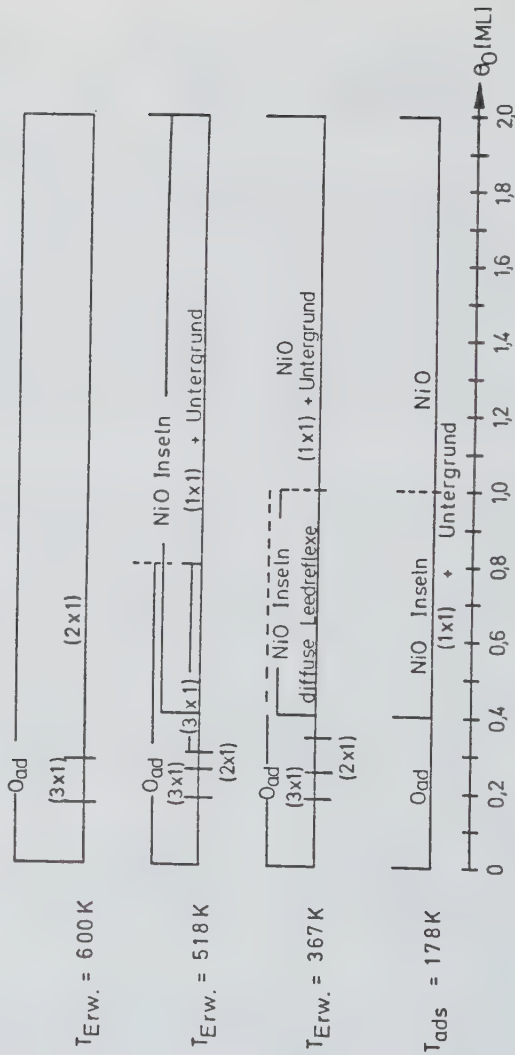


Abb. 4.39. Die Wechselwirkungen des Sauerstoffes mit einer Ni (110)-Oberfläche in Abhängigkeit von der Probertemperatur und der Bedeckung

Nach Erwärmung auf 600 K ging die Sauerstoffbedeckung deutlich zurück. Die (2 x 1) Überstruktur wandelte sich in die (3 x 1) n.B, die (3 x 1) h.B. in die (2 x 1) um (n. B. = niedrige Bedeckung, h.B. = hohe Bedeckung). Die (3 x 1) h.B konnte nach Erwärmung auf 600 K nie beobachtet werden, auch Hinweise auf NiO fehlten.

#### 4.5.3. Einfluß der vorbelegten Sauerstoffmenge auf den NH<sub>3</sub> Zerfall

Im Gegensatz zu den Ergebnisse in (56) veränderte vorbelegter Sauerstoff die Desorptionsspektren von molekular adsorbierten NH<sub>3</sub> kaum. Wie in (56) wurde allerdings auch in der vorliegenden Arbeit ein deutlicher Anstieg der Zerfallsrate von NH<sub>3</sub> auf vorbelegten Oberflächen gegenüber der reinen Ni (110)-Oberfläche beobachtet. Auch auf Cu (110) (132), Cu (111) (133), Ni (111) (134) und Pd (135) erhöht sich die Zerfallsrate von NH<sub>3</sub> durch vorbelegten Sauerstoff. Dagegen ist dies auf W (110) (136) und Ni (100) (64) nicht der Fall.

Um die Abhängigkeit der Zerfallsrate von der vorbelegten Sauerstoffmenge zu erkennen, wurde bei verschiedenen Temperaturen den vorbelegten Oberflächen 10 L NH<sub>3</sub> angeboten. Bei allen Adsorptionstemperaturen bildete sich die größte Menge an Zerfallsprodukten, wenn die vorbelegte Sauerstoffmenge ungefähr  $0,18 \pm 0,02$  [ML] betrug.

Nach Zugabe von 10 L NH<sub>3</sub> bei 178 K und anschließender Erwärmung auf 500 K lag bei dieser vorbelegten Sauerstoffmenge ungefähr 0,15 ML Stickstoff auf der Oberfläche vor, siehe Abb. 4.40.

Da die Wasserstoffmenge, die aus den Flächen unter dem  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  Signalen abgeschätzt wurde, ungefähr 0,15 ML H<sub>ad</sub> entsprach, siehe Abb. 4.41., wäre denkbar, daß nach NH<sub>3</sub> Zugabe bei 178 K etwa 0,075 ML NH<sub>2,ad</sub> und 0,075 ML N<sub>ad</sub> entstanden.

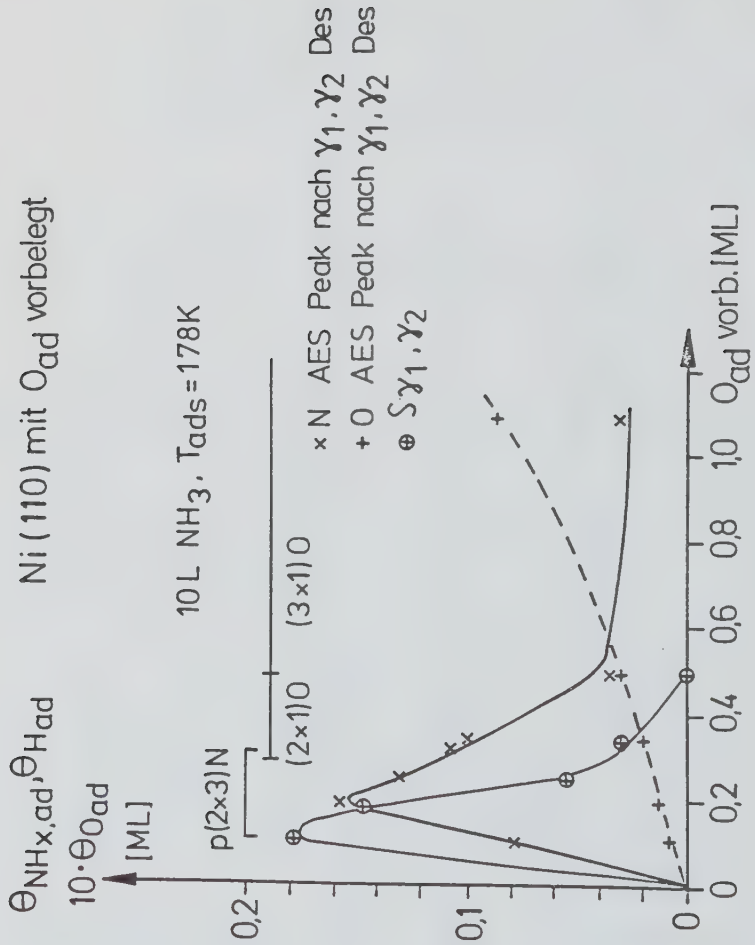


Abb. 4.40.  $NH_{x,ad}$  ( $x = 0, 1, 2$ ) Konzentration auf einer Ni (110)-Oberfläche nach Angebot von 10 L  $NH_3$  bei 178 K in Abhängigkeit von der vorbelegten Sauerstoffmenge

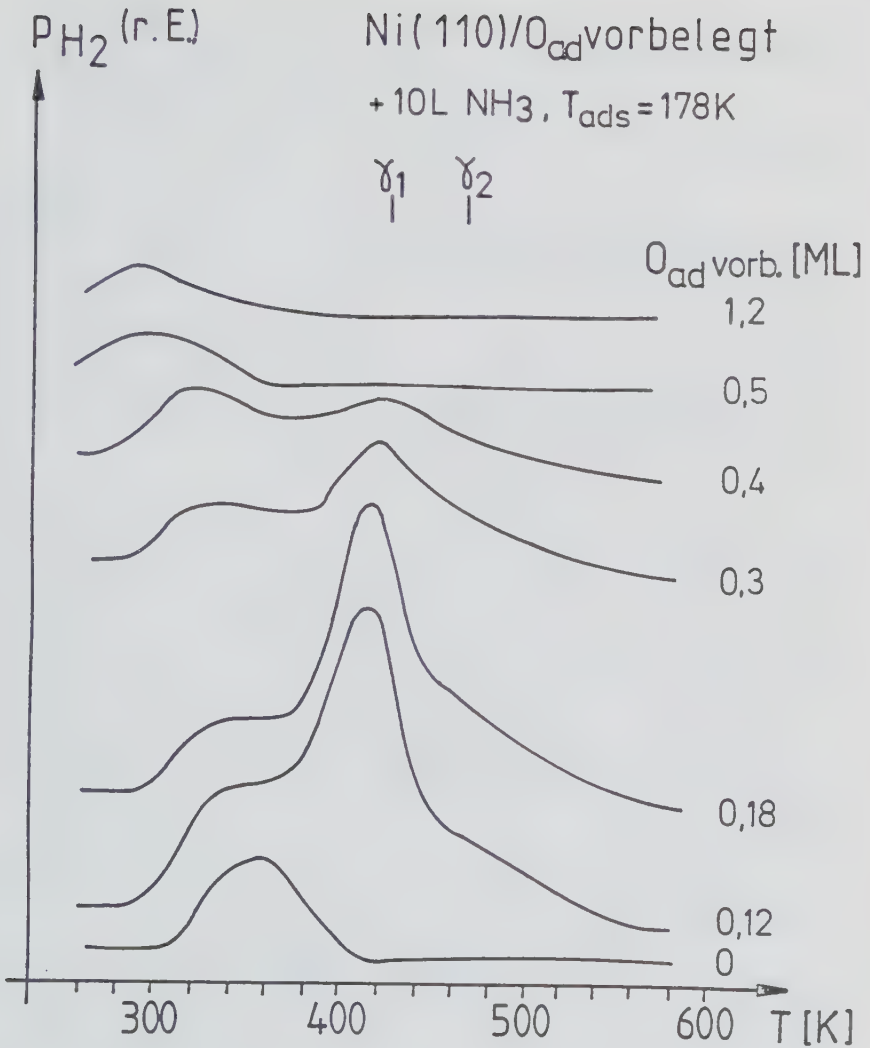


Abb. 4.41. Wasserstoffdesorption nach  $\text{NH}_3$  Zugabe bei 178 K auf mit Sauerstoff vorbelegten Ni (110)-Oberflächen

$\text{NH}_{\text{ad}}$  bildete sich sicher erst beim Erwärmen aus dem auf der Oberfläche vorhandenen  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  und nicht bereits während der  $\text{NH}_3$  Zugabe, da das Mengenverhältnis des Wasserstoffes aus  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  ungefähr so groß ist wie nach dem  $\text{NH}_{3,\text{ad}}$  Zerfall nach  $\text{NH}_3$  Angebot bei 342 K auf der reinen Oberfläche.

Bei einer vorbelegten Sauerstoffmenge von ungefähr 0,12 ML  $\text{O}_{\text{ad}}$  kann aus der abgeschätzten adsorbierten Stickstoff- und Wasserstoffmenge aus  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  nach  $\text{NH}_3$  Zugabe bei 178 K und anschließender Erwärmung auf 520 K auf die Bildung von ungefähr 0,075 ML  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  geschlossen werden. Oberhalb einer vorbelegten Sauerstoffmenge von 0,2 ML  $\text{O}_{\text{ad}}$  nimmt die Gesamtmenge der Zerfallsprodukte ab, wobei das Verhältnis der  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  zu  $\text{N}_{\text{ad}}$  Menge rasch kleiner wird, oberhalb  $\theta = 0,4$  ML  $\text{O}_{\text{ad}}$  entstand nur noch ungefähr 0,03 ML  $\text{N}_{\text{ad}}$ .

Die Abhängigkeit der Gesamtmenge der Zerfallsprodukte von der vorbelegten Sauerstoffmenge verläuft bei allen Adsorptionstemperaturen des  $\text{NH}_3$  ähnlich. Allerdings steigt für eine bestimmte vorbelegte Sauerstoffmenge bis  $\theta = 0,4$  ML  $\text{O}_{\text{ad}}$  die Gesamtmenge der Zerfallsprodukte mit der Temperatur an. So entstanden bei einer präadsorbierten Sauerstoffmenge von ungefähr 0,18 ML  $\text{O}_{\text{ad}}$  nach einem Angebot von 10 L  $\text{NH}_3$  bei 600 K ungefähr 0,3 ML  $\text{N}_{\text{ad}}$ , siehe Abb. 4.42. gegenüber 0,15 ML  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  ( $x = 0, 2$ ) bei 178 K bzw. 0,22 ML  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  ( $x = 0, 1, 2$ ) bei 367 K.

#### 4.5.4. Leed Untersuchungen

Mit Leed konnten nach  $\text{NH}_3$  Angebot und anschließender Erwärmung auf 520 K je nach der Sauerstoff- und Stickstoffbedeckung verschiedene Überstrukturen beobachtet werden, die auch in den Abb. eingetragen sind.

Die  $p(2 \times 3)$  Adsorbatstruktur des Stickstoffes entstand, wenn die Stickstoffbedeckung mehr als 0,07 ML  $\text{N}_{\text{ad}}$  betrug und

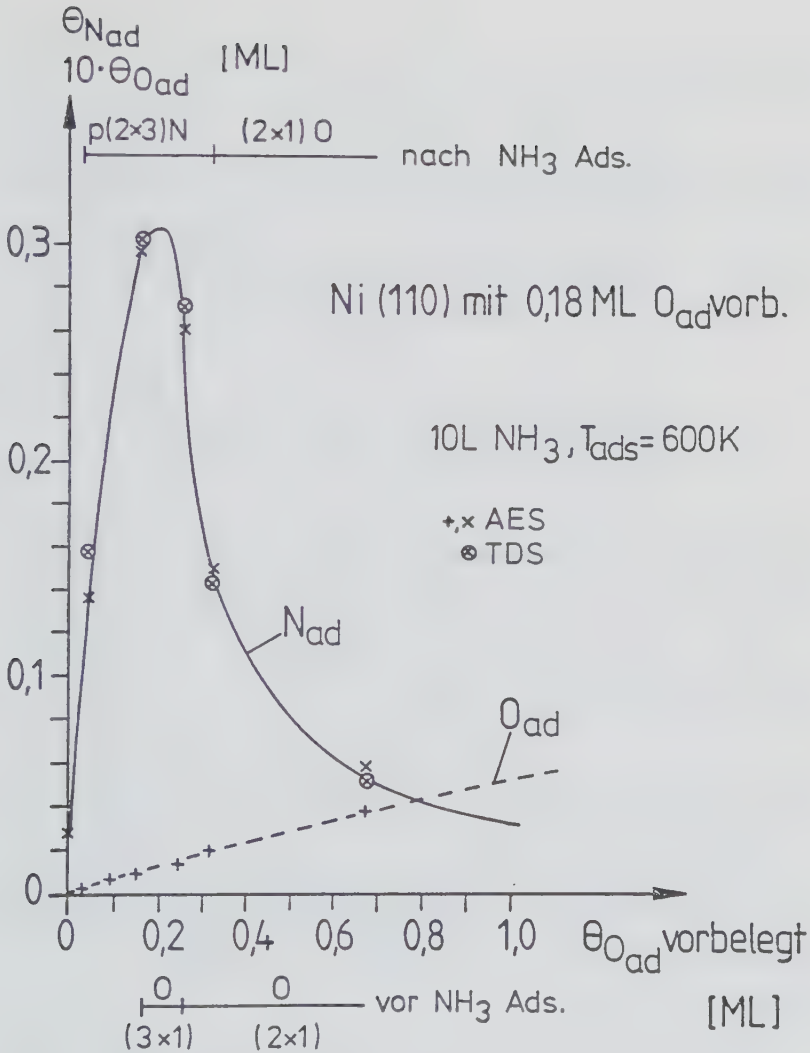


Abb. 4.42.  $N_{ad}$  Konzentration auf einer  $Ni(110)$ -Oberfläche nach Angebot von  $10 \text{ L } NH_3$  bei  $600 \text{ K}$  in Abhängigkeit von der vorbelegten Sauerstoffmenge

die Sauerstoffbedeckung nicht dreimal größer als die Stickstoffbedeckung war. War dies hingegen der Fall, so bildeten sich je nach der Sauerstoffbedeckung die  $(2 \times 1)$  und  $(3 \times 1)$  h.B Adsorbatstruktur des Sauerstoffes aus. Die  $(3 \times 1)$  n.B Adsorbatstruktur des Sauerstoffes wurde nie beobachtet, wenn Stickstoff adsorbiert war. Diese Beobachtungen stimmen mit den Ergebnissen von Price et al. (74) überein, die nach NO Adsorption und Dissoziation auf Ni (110) nur die p  $(2 \times 3)$  Adsorbatstruktur des Stickstoffes beobachteten.

#### 4.5.5. Stickstoffdesorption von sauerstoffbedeckten Ni (110)-Oberflächen

Aus mehreren Desorptionsexperimenten kann ein Einfluß der adsorbierten Sauerstoffmenge auf die Stickstoffdesorption erkannt werden. Folgende Einteilung der Desorptionsmerkmale  $T_m$  und  $W^{1/2}$  in Abhängigkeit von der Sauerstoffbedeckung, die noch nach  $NH_3$  Zugabe und anschließender Erwärmung auf 520 K vorhanden ist, ist möglich:

Ist die noch vorhandene Sauerstoffbedeckung kleiner als 0,2 ML, dann ist  $T_m$  der Stickstoffdesorption um 5 bis 10 K höher als bei einer Desorption aus einer entsprechenden Stickstoffbedeckung ( $\theta < 0,3 \text{ ML } N_{ad}$ ) auf einer sauerstofffreien Ni (110)-Oberfläche.  $W^{1/2}$  ist unverändert.

Liegt die Sauerstoffbedeckung zwischen 0,2 und 0,4 ML, ist  $T_m$  so groß wie bei der entsprechenden Desorption von Ni (110),  $W^{1/2}$  ist aber nur ungefähr halb so groß.  $\theta_N$  war höchstens 0,12 ML.

Oberhalb einer Sauerstoffbedeckung von 0,4 ML entstehen 2 Desorptionssignale des Stickstoffes. Ein breites Signal tritt ungefähr bei derselben Temperatur wie bei der Desorption des Stickstoffes von Ni (110) aus derselben Bedeckung ( $\theta < 0,05 \text{ ML } N_{ad}$ ) auf, ein weiteres schmales Signal erscheint dagegen um 60 K höher.

Als Beispiel einer Serie von Stickstoffdesorptionsexperimenten ist in Abb. 4.43. die Stickstoffdesorption nach einem



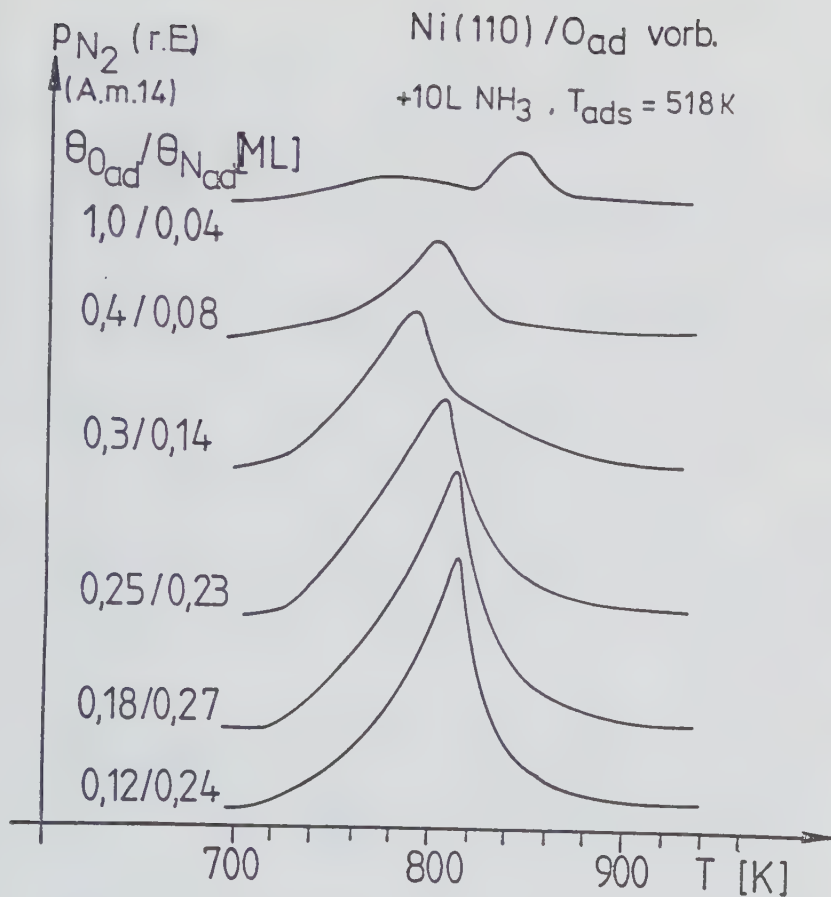


Abb. 4.43. Stickstoffdesorption nach NH<sub>3</sub> Zugabe bei 518 K auf mit Sauerstoff vorbelegten Ni (110)-Oberflächen

Angebot von 10 L  $\text{NH}_3$  bei 518 K für unterschiedlich vorbelegte Oberflächen dargestellt.

Die geringe Verschiebung von  $T_m$  bei niedrigen Sauerstoffbedeckungen beruht möglicherweise nicht auf eine Wechselwirkung zwischen Stickstoff und Sauerstoff. Denkbar wäre aber, daß auf vorbelegten Oberflächen bei Desorptionsbeginn sicher kein Kohlenstoff mehr vorhanden ist, der die Desorptionsenergie des Stickstoffes auf sauerstofffreien Ni (110)-Oberflächen erniedrigt, siehe Abschnitt 4.4.8.1. Sauerstoff ist bei diesen geringen Bedeckungen nach Augerspektren und Austrittsarbeitsmessungen zu urteilen, siehe (126), bereits vor Desorption des Stickstoffes in das Volumen diffundiert.

Bei Sauerstoffbedeckungen oberhalb 0,2 ML ist bei Beginn der Stickstoffdesorption noch Sauerstoff vorhanden. Weiterhin war die Stickstoffbedeckung immer so gering, daß die Oberfläche auf Grund der Sauerstoffbedeckung rekonstruiert vorlag. Die schmalen Desorptionssignale des Stickstoffes könnten also dadurch erklärt werden, daß die Desorption des Stickstoffes erst erfolgt, wenn die Rekonstruktion der Oberfläche durch die Volumendiffusion des Sauerstoffes bereits zusammengebrochen ist. Dadurch ergäbe sich eine Desorptionsordnung kleiner als 2.

Zwei Desorptionssignale des Stickstoffes weisen auf zwei verschiedene Desorptionzzustände des Stickstoffes auf einer vorbelegten Ni (110)-Oberfläche hin, die durch Inselbildung des adsorbierten Sauerstoffes entstehen könnten.

Nach Adsorption und Dissoziation von NO auf Ni (110) konnte in (74) kaum ein Einfluß des Sauerstoffes auf die Stickstoffdesorption beobachtet werden. Dies lag wohl am Verhältnis der adsorbierten Sauerstoffmenge zur Stickstoffmenge, wodurch nie eine Rekonstruktion der Oberfläche vor der Stickstoffdesorption entstand. Dagegen treten nach NO Adsorption und Dissoziation auf Ni (100) je nach Bedeckung zwei oder drei Desorptionssignale des Stickstoffes auf (115), die durch Wechselwirkungen zwischen Stickstoff und Sauerstoff hervorgerufen werden.

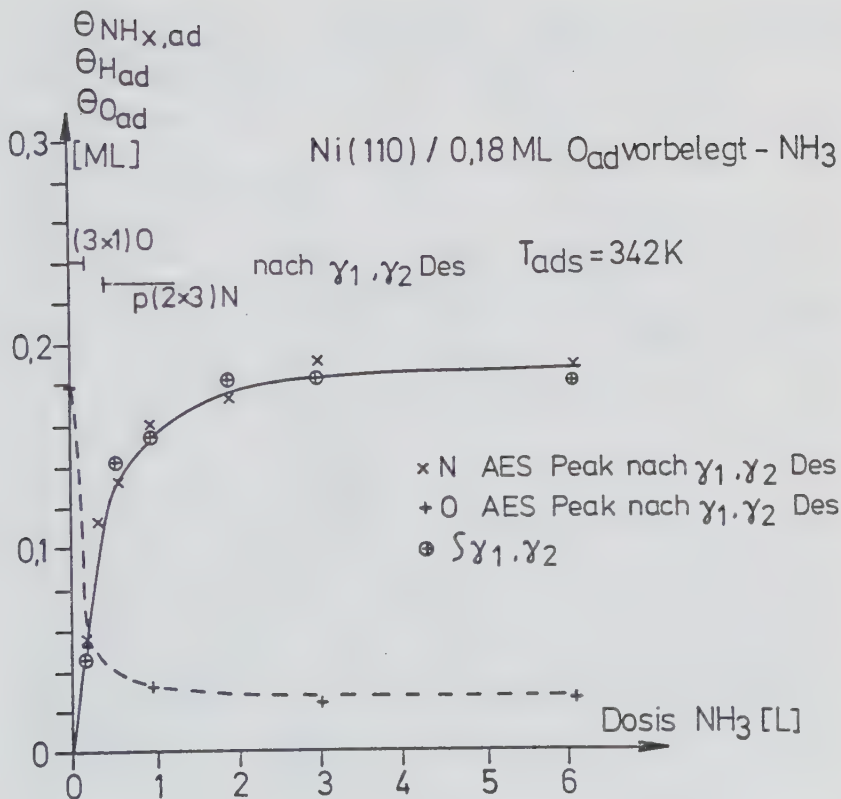


Abb. 4.44. Zerfallsproduktmenge  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  ( $x = 0, 2$ ) auf einer mit 0,18 ML Sauerstoff vorbelegten Ni(110)-Oberfläche in Abhängigkeit von der  $\text{NH}_3$  Dosis bei  $T_{\text{ads}} = 342\text{K}$

#### 4.5.6. Der $\text{NH}_3$ Zerfall auf einer mit 0,18 ML Sauerstoff vorbelegten Ni (110)-Oberfläche

Einer Ni (110)-Oberfläche, die mit 0,18 ML Sauerstoff bedeckt war, wurde  $\text{NH}_3$  bei verschiedenen Temperaturen angeboten. Gerade etwa bei dieser Sauerstoffmenge wurde für  $\text{NH}_3$  auf vorbelegten Oberflächen die größte Gesamtmenge an Zerfallsprodukten beobachtet.

Nach Zugabe von ungefähr 5 L  $\text{NH}_3$  war bei Adsorptionstemperaturen zwischen 178 und 518 K der reaktive Haftkoeffizient für  $\text{NH}_3$  auf dieser vorbelegten Oberfläche so klein wie auf der sauerstofffreien Ni (110)-Oberfläche. Die Bedeckung an  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  ( $x = 0, 1, 2$ ) nach dieser Dosis, die als Sättigungsbdeckung für die vorbelegte Oberfläche gelten soll, stieg mit der Adsorptionstemperatur an, bei 178 K betrug sie ungefähr 0,15 ML, bei 342 K  $\approx$  0,18 ML, bei 367 K  $\approx$  0,22 ML und bei 518 K  $\approx$  0,26 ML.

In Abb. 4.44. ist die Gesamtmenge der Zerfallsprodukte  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  in Abhängigkeit von der  $\text{NH}_3$  Dosis bei einer Adsorptionstemperatur von 342 K dargestellt. Daneben ist auch die Wasserstoffmenge, die aus dem  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  bzw.  $\text{NH}_{\text{ad}}$  Zerfall entstand und die noch verbleibende Sauerstoffmenge nach  $\text{NH}_3$  Zugabe eingetragen. Das Verhältnis der Wasserstoff- zu Stickstoffmenge beträgt ungefähr 1 : 1. Da das Größenverhältnis des  $\gamma_2$  Signales zum  $\gamma_1$  Signal der Wasserstoffdesorption, siehe Abb. 4.45., sicher nicht größer als nach  $\text{NH}_3$  Adsorption und Zerfall auf der sauerstofffreien Oberfläche bei 342 K ist, bildeten sich auf der vorbelegten Oberfläche  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  und  $\text{N}_{\text{ad}}$  im Verhältnis 1 : 1, nicht aber  $\text{NH}_{\text{ad}}$ . Dies stimmt mit den HREELS Untersuchungen in (78) überein.

Lag die Adsorptionstemperatur während der  $\text{NH}_3$  Zugabe bei 600 K, so durchläuft der reaktive Haftkoeffizient nach einem  $\text{NH}_3$  Angebot zwischen 3 und 5 L offensichtlich ein Minimum, siehe Abb. 4.46. Oberhalb 5 L steigt  $r$  zunächst an, fällt aber

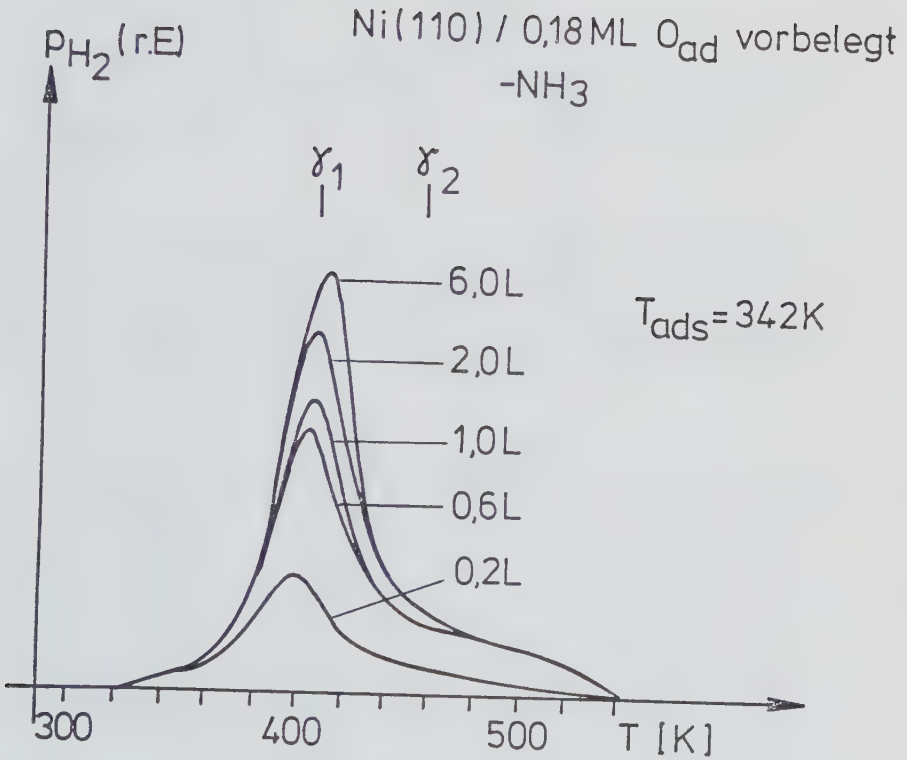


Abb. 4.45. Wasserstoffdesorption nach verschiedenen  $\text{NH}_3$  Angeboten bei  $342 \text{ K}$  auf einer mit  $0,18 \text{ ML}$  Sauerstoff vorbelegten  $\text{Ni}(110)$ -Oberfläche

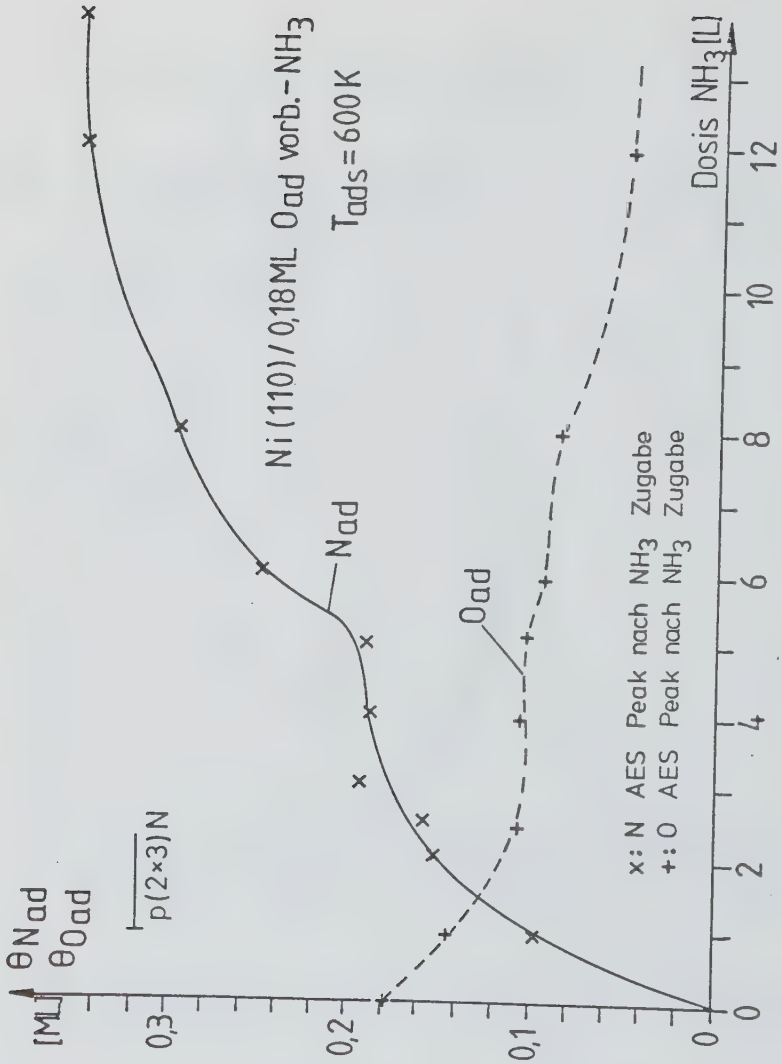


Abb. 4.46. N<sub>ad</sub> Menge auf einer mit 0,18 ML Sauerstoff vorbelegten Ni (110)-Oberfläche in Abhängigkeit von der NH<sub>3</sub> Dosis bei T<sub>ads</sub> = 600 K

dann mit wachsender Dosis wieder ab, oberhalb 14 L ist  $r$  wahrscheinlich so klein wie bei Ni (110) ohne vorbelegten Sauerstoff. Die Bedeckung von  $N_{ad}$  nach Zugabe von 14 L  $NH_3$  beträgt ungefähr 0,36 ML.

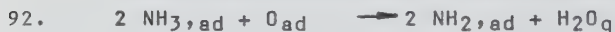
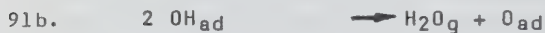
Der reaktive Haftkoeffizient für  $NH_3$  auf dieser vorbelegten Oberfläche bei Beginn der  $NH_3$  Zugabe kann aus dem linearen Anstieg von Kurven wie in Abb. 4.44. und 4.46. abgeschätzt werden.

Bei Adsorptionstemperaturen von 518 K oder 600 K beträgt  $r$  bis zu einer Dosis von ungefähr 2 L  $NH_3$  0,25. Die Abschätzung von  $r$  bei niedrigeren Temperaturen ergibt sicher zu hohe Werte, da Adsorption von  $NH_3$  aus dem Restgas bis zur Registrierung eines Augerspektrums bei 520 K unvermeidlich war.

Der reaktive Haftkoeffizient für  $NH_3$  auf einer Ni (110)-Oberfläche, die mit 0,18 ML Sauerstoff vorbelegt ist, ist also bei Beginn der  $NH_3$  Zugabe so groß wie der Haftkoeffizient  $s$  für  $NH_3$  auf Ni (110). Das Absinken von  $r$  nach Angebot von größeren  $NH_3$  Dosen beruht vor allem auf dem Rückgang der aktuellen Sauerstoffmenge. Da  $s$  für  $NH_3$  auf vorbelegten Oberflächen etwa so groß ist wie auf Ni (110), bedeutet  $r \approx s$ , daß bei Adsorptionsbeginn jedes adsorbierte  $NH_3$  Molekül auf der mit 0,18 ML  $O_{ad}$  vorbelegten Oberfläche zerfällt.  $k_3'$ , die Geschwindigkeitskonstante für den  $NH_3$  Zerfall auf dieser vorbelegten Oberfläche ist also wesentlich größer als die Desorptionskonstante  $k_d$ .

Falls der Reaktionsmechanismus für den  $\text{NH}_3$  Zerfall auf der vorbelegten Oberfläche der gleiche ist wie auf der sauerstofffreien, könnte eine Erhöhung der Adsorptionsenergie von  $\text{NH}_{3,\text{ad}}$  erklären, daß  $k_3'$  sehr groß gegenüber  $k_d$  wird.

Vorstellbar wäre auch, daß der  $\text{NH}_3$  Zerfall auf der vorbelegten Oberfläche nach folgendem Schema erfolgt:



Falls auch  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  bzw.  $\text{NH}_{\text{ad}}$  mit adsorbierten Sauerstoff direkt reagiert, ergibt sich folgende stöchiometrische Gleichung:



Der Rückgang der vorbelegten Sauerstoffmenge bei gleichzeitiger Zunahme der Zerfallsproduktmenge spricht für diesen



Mechanismus, ebenso die Beobachtung in (56), daß die Desorption von  $\text{H}_2\text{O}$  nach  $\text{NH}_3$  Zugabe auf vorbelegten Oberflächen nachweisbar ist.

Die vorbelegte Sauerstoffmenge nimmt bezogen auf die gebildete Zerfallsproduktmenge bei 342 K stärker als bei 600 K ab. Dies könnte darauf hinweisen, daß bei 342 K  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  teilweise mit  $\text{O}_{\text{ad}}$  reagiert. Bei 600 K zerfällt gebildetes  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  sofort, so daß die gesamte Menge von  $\text{O}_{\text{ad}}$  für die Reaktion mit  $\text{NH}_3$  zur Verfügung steht und somit eine größere Menge an  $\text{N}_{\text{ad}}$  bei 600 K als an  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  ( $x = 0, 2$ ) bei 342 K entsteht. Bei einem Mechanismus nach Gleichung 92 bzw. 93 sollte es günstig sein, wenn auf der Oberfläche möglichst viele freie Nickelatome für die  $\text{NH}_3$  Adsorption in nächster Nachbarschaft zu einem Sauerstoffatom liegen. Durch Rekonstruktion der Oberfläche wird diese Anzahl sicher erniedrigt, wie das Modell in der  $(3 \times 1)$  Adsorbatstruktur in (129) zeigt. So erscheint es vernünftig, daß die Zerfallsrate für  $\text{NH}_3$  bei der Bedeckung am größten ist ( $\theta = 0,18 \text{ ML O}_{\text{ad}}$ ), bei der gerade die  $(3 \times 1)$  Struktur beobachtet werden konnte. Vermutlich ist bei dieser Sauerstoffbedeckung die Oberfläche noch nicht vollständig rekonstruiert.

Einen ähnlichen Zusammenhang zwischen der vorbelegten Sauerstoffmenge auf Ni (110) und der Zerfallsrate wie bei  $\text{NH}_3$  fanden Benndorf et al. (137), für  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Zerfallsrate von  $\text{H}_2\text{O}$  und damit die Bildungsgeschwindigkeit von  $\text{OH}_{\text{ad}}$ ,



ist bei 300 K am größten, wenn die vorbelegte Sauerstoffmenge auf Ni (110) 0,15 ML beträgt. Oberhalb  $\theta \approx 0,65 \text{ ML}$  wurde kein  $\text{H}_2\text{O}$  Zerfall mehr beobachtet.

## 5. Wechselwirkung von $\text{NH}_3$ mit einer $\text{FeNi}_3$ (110)- Oberfläche

### 5.1. Stöchiometrische Zusammensetzung und Struktur der Oberfläche

Das Phasendiagramm für Eisen und Nickel nach Hansen und Shunk (138) in Abb. 5.1. zeigt, daß  $\text{FeNi}_3$  kubisch flächenzentriert ist. Bei  $T_c = 776$  K liegt für  $\text{FeNi}_3$  ein Ordnungs-Unordnungsübergang vor. Unterhalb 776 K besetzen die Eisenatome die Eckplätze, die Nickelatome die Flächenzentren der Einheitszelle ( $a = 3,55 \text{ \AA}$ ), siehe Abb. 5.2. Aus mehreren Untersuchungen (139, 140, 141) ist bekannt, daß  $\text{FeNi}_3$  über 200 Stunden hinweg bei 770 K getempert werden muß, bis der Phasenübergang von der ungeordneten zur geordneten Struktur abgeschlossen ist. Die verwendete Probe hier wurde nie länger als 50 Stunden bei dieser Temperatur getempert. Unabhängig von der Probenpräparation wurde für eine reine Oberfläche immer ein konstantes Verhältnis  $u$  bzw.  $v$  für die Größe der Augersignale von Nickel bei 61 eV zu Eisen bei 47 eV bzw. von Nickel bei 848 eV zu Eisen bei 651 eV gefunden, nämlich  $u = 2,67 \pm 0,03$ , bzw.  $v = 3,75 \pm 0,05$ . Nach den Augerspektren von Nickel und Eisen in (76), die unter Standardbedingungen aufgenommen wurden, entsprechen  $u$  bzw.  $v$  3,6 Nickelatome bzw. 2,9 Nickelatome je 1 Eisenatom im Bereich der Fluchtweite der niederenergetischen bzw. hochenergetischen Augerelektronen ( $\approx 4 \text{ \AA}$  bzw.  $10 \text{ \AA}$ , (39)).

Genau dieselben Werte für  $u$  und  $v$  ergaben sich bei  $\text{FeNi}_3$  (111), aus demselben Kristall wie (110) geschnitten (142). Falls die Atome aber in der Oberfläche geordnet vorliegen, sollte nach Berechnungen in (143)  $u$  für die (110)- bzw. (100)- von  $u$  für die (111)-Oberfläche verschieden sein. Für eine geordnete (111)-Oberfläche beträgt nach der Stöchiometrie das Verhältnis der Nickelatome zu den Eisenatomen näm-

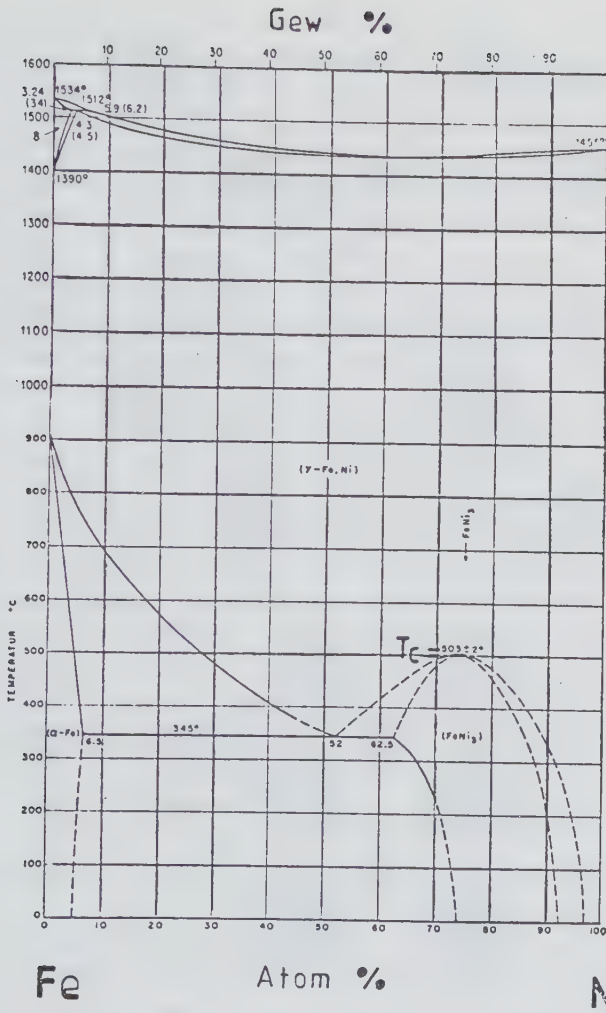


Abb. 5.1. Phasendiagramm für Eisennickellegierungen

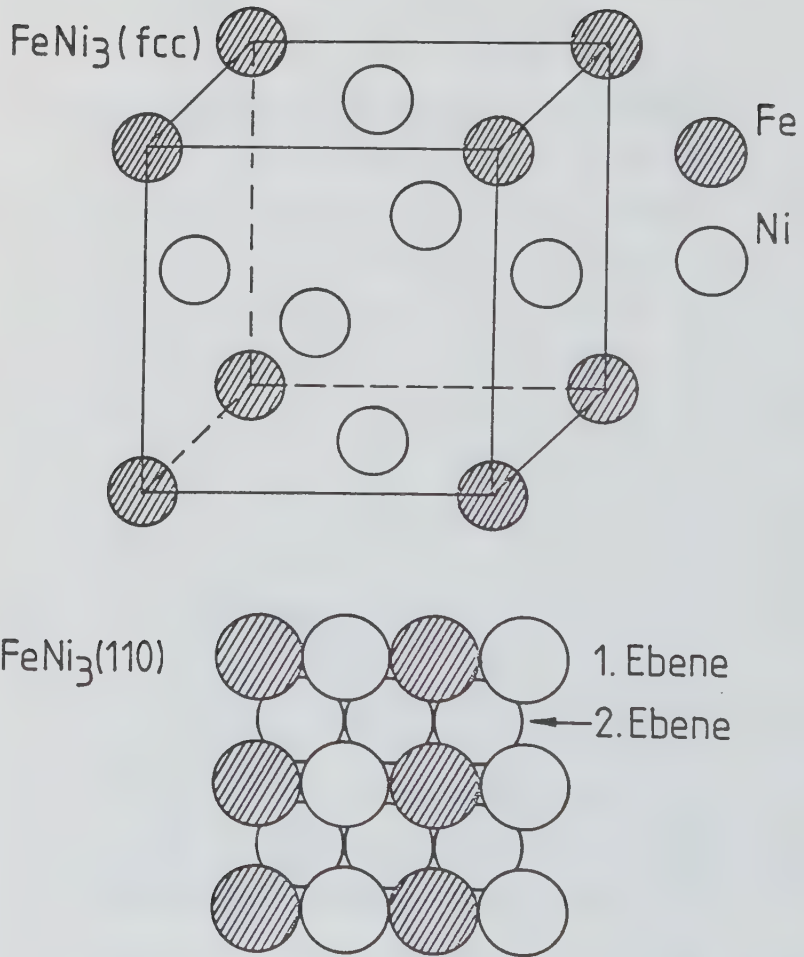


Abb. 5.2. Einheitszelle und (110)-Oberfläche von einem  $\text{FeNi}_3$  Kristall im geordneten Zustand

lich 3 : 1. Auch die stöchiometrische Zusammensetzung für zwei in (110) Richtung aufeinanderfolgende, geordnete Atomschichten ist 3 : 1. Allerdings liegen jetzt in einer Schicht nur Nickelatome, in der anderen dagegen Eisen und Nickelatome im Verhältnis 1 : 1 vor, siehe Abb. 5.2. Je nachdem welche Zusammensetzung die geordnete (110)-Oberfläche besitzt, sollte das Verhältnis der niederenergetischen Augersignale auf eine Eisen- oder Nickelanreicherung hindeuten.

Da u aber für  $\text{FeNi}_3$  (111) und  $\text{FeNi}_3$  (110) gleich war, lag bei jedem Kristall die Oberfläche ungeordnet vor, wobei in den ersten beiden Schichten leichte Nickelanreicherung auftrat.

Wandelt und Ertl (144) stellten ebenfalls eine leichte Nickelanreicherung im Oberflächenbereich von FeNi-Folien fest. Das Größenverhältnis u der niederenergetischen Augersignale besitzt bei einer  $\text{FeNi}_3$ -Folie ungefähr denselben Wert wie bei  $\text{FeNi}_3$  (110)- und  $\text{FeNi}_3$  (111)-Oberflächen. Nickelanreicherung an der Oberfläche von FeNi-Legierungen werden in verschiedenen Arbeiten (145, 146, 147) vorausgesagt.

## 5.2. Wasserstoffadsorption auf einer $\text{FeNi}_3$ (110)-Oberfläche

### 5.2.1. Thermische Desorptionsspektroskopie

#### 5.2.1.1. Desorptionszustände des Wasserstoffes

Die thermischen Desorptionsspektren in Abb. 5.3. wurden mit einer Heizgeschwindigkeit von 5 K/s aufgenommen, nachdem die Probe bei 150 K mit unterschiedlichen Wasserstoffmengen belegt worden war. Vor der ersten Wasserstoffadsorption war die gereinigte Probe nur dem Restgas ausgesetzt worden. Ging der Wasserstoffadsorption eine Serie von Ammoniakadsorptionsexperimenten voraus, so erhielt man bei Erwärmung der mit Wasserstoff belegten Oberfläche etwas andere Spektren als in Abb. 5.3. Tempern der Probe bei verschiedenen Tempe-

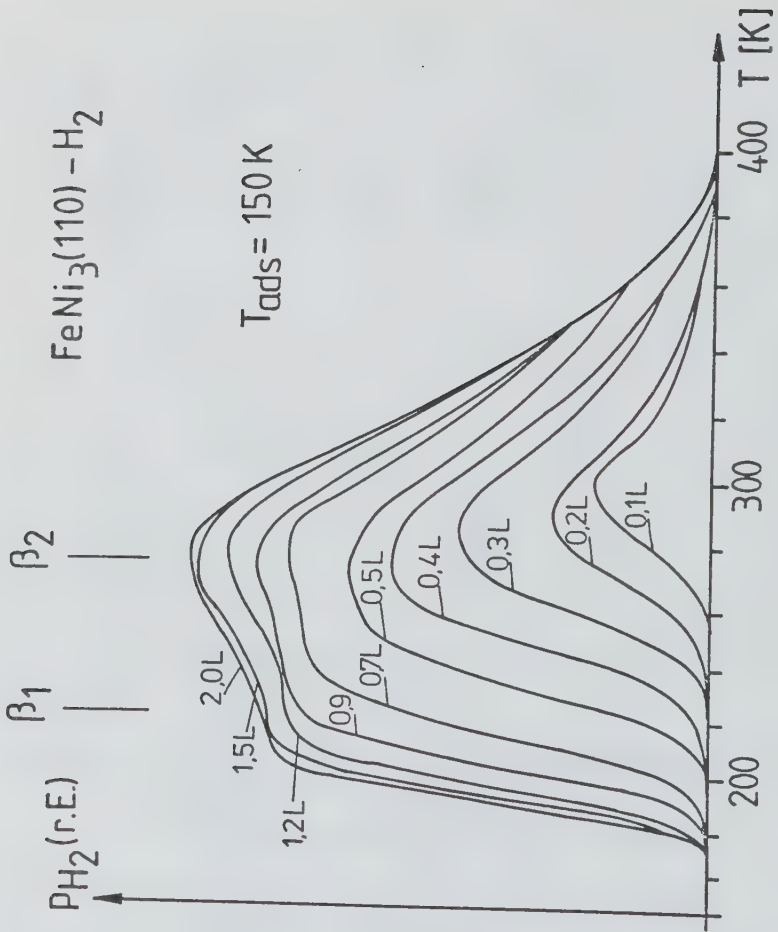


Abb. 5.3. Wasserstoffdesorption von einer  $FeNi_3(110)$ -Oberfläche nach unterschiedlichen Belegungen

raturen vor der Adsorption beeinflusste die Wasserstoffdesorption nicht, ein weiterer Hinweis, daß bei allen Temperaturen die Oberfläche ungeordnet vorlag. Unverändert blieb auch nach Wasserstoffadsorption das Verhältnis der Nickel- und Eisenatome zueinander.

In Abb. 5.3. lassen sich zwei Desorptionszustände erkennen. Sie liegen im selben Temperaturbereich wie die  $\alpha$  und  $\beta_1$  Zustände des Wasserstoffs auf Ni (110). Trotzdem sollen hier die beiden Bindungszustände als  $\beta_1$  und  $\beta_2$  bezeichnet werden, da sie eher den  $\beta_1$  und  $\beta_2$  Zuständen des Wasserstoffes auf Ni (100) und Ni (111) gleichen (148, 149, 150) als den  $\alpha$  und  $\beta_1$  Zuständen auf Ni (110).

Mit zunehmender Wasserstoffbedeckung verschiebt sich das Maximum der Desorptionsrate von  $\beta_2$  zu niedrigeren Temperaturen. Nach Dosiszugaben von 0,5 L liegt es bei 270 K. Der  $\beta_1$  Zustand läßt sich nach Dosiszugaben oberhalb von 0,5 L erkennen. Auch das Maximum des  $\beta_1$  Signales wandert mit zunehmender Bedeckung zu niedrigeren Temperaturen. Bei Sättigung, die nach einer Dosis von 2 L vorliegt, kann das Maximum des  $\beta_1$  Signales bei 200 K beobachtet werden. Der  $\beta_2$  und  $\beta_1$  Zustand werden auf  $\text{FeNi}_3$  (110) nicht streng nacheinander aufgefüllt, ähnlich wie auf Ni (100), (149). Nach Dosen oberhalb von 0,5 L nimmt auf  $\text{FeNi}_3$  (110) auch die Wasserstoffmenge im  $\beta_2$  Zustand noch etwas zu, ohne daß sich allerdings die Lage des Desorptionsmaximums änderte. Die Verschiebung der Maxima der  $\beta_1$  und  $\beta_2$  Signale deutet auf eine Desorptionsordnung von 2 hin, wie sie nach dissoziativer Adsorption des Wasserstoffes zu erwarten ist, wenn die Desorptionsrate von der Rekombination der Atome kontrolliert wird.

#### 5.2.1.2. Bedeckung und Haftkoeffizient

In Abb. 5.4. ist die relative Wasserstoffbedeckung gegen die Wasserstoffdosis aufgetragen. Bis zu einer Dosis von 0,6 L steigt die Bedeckung linear mit der Dosis an. Etwa nach einer Dosis von 1,6 L  $\text{H}_2$  ist die Sättigung der Oberfläche

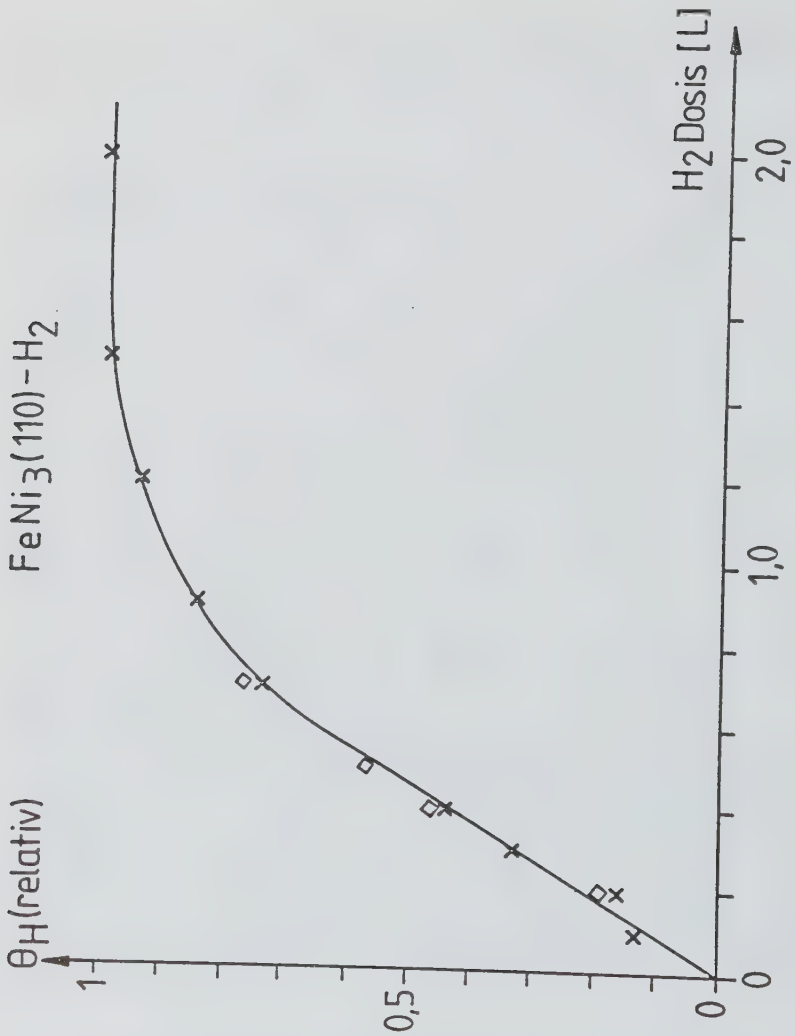


Abb. 5.4. Die relative Wasserstoffbedeckung auf einer  $FeNi_3(110)$ -Oberfläche in Abhängigkeit von der Wasserstoffdosis bei 150 K



erreicht. Auf Ni (110) betrug die Bedeckung bei Sättigung und bei Adsorptionstemperaturen unterhalb von 200 K 1,5 ML (1 ML =  $1,14 \cdot 10^{15}$  A/cm<sup>2</sup>). Ein Bedeckungsgrad über 1 ist möglich, da durch Rekonstruktion der Ni (110)-Oberfläche neue Adsorptionsplätze geschaffen werden (33). Für die FeNi<sub>3</sub> (110)-Oberfläche ergeben sich mit allen Meßmethoden, insbesondere durch Leed, keinerlei Hinweise auf eine vergleichbare Rekonstruktion. Dies läßt vermuten, daß die Sättigungsbedeckung auf FeNi<sub>3</sub> (110) wie auf Ni (100) und Ni (111), beides Oberflächen, die bei Sättigung ebenfalls nicht rekonstruiert vorliegen, etwa 1 ML beträgt. Auch ein Vergleich zwischen den desorbierten Wasserstoffmengen von der gesättigten Ni (110)-Oberfläche und der gesättigten FeNi<sub>3</sub> (110)-Oberfläche ergibt für die Sättigungsbedeckung auf FeNi<sub>3</sub> (110) ungefähr 1 ML  $\pm$  20 %. Bei diesem Vergleich ist zu berücksichtigen, daß die Oberfläche des Ni (110) Kristalles etwa 1,3 mal größer als die des FeNi<sub>3</sub> (110) Kristalles war. Der Maßstab für den Partialdruck des Wasserstoffes bei der Desorption von Ni (110) war in Abb. 4.1. 1,25 mal größer als in Abb. 5.3.

Zur Abschätzung des Haftkoeffizienten soll angenommen werden, daß die Wasserstoffadsorption auf FeNi<sub>3</sub> (110) wie auf Ni (110) dissoziativ erfolgt. Die Anzahl z der auftreffenden Wasserstoffatome in der Zeiteinheit auf die Einheitsfläche beträgt demnach

$$z = 2p (2 \pi M R T_G)^{-1/2}$$

wobei

p = Druck von H<sub>2</sub>

M = Molekulargewicht

T<sub>G</sub> = Temperatur des Wasserstoffes.

Der Faktor 2 entsteht, weil ein Wasserstoffmolekül bei Adsorption dissoziiert und zwei Atome liefert.

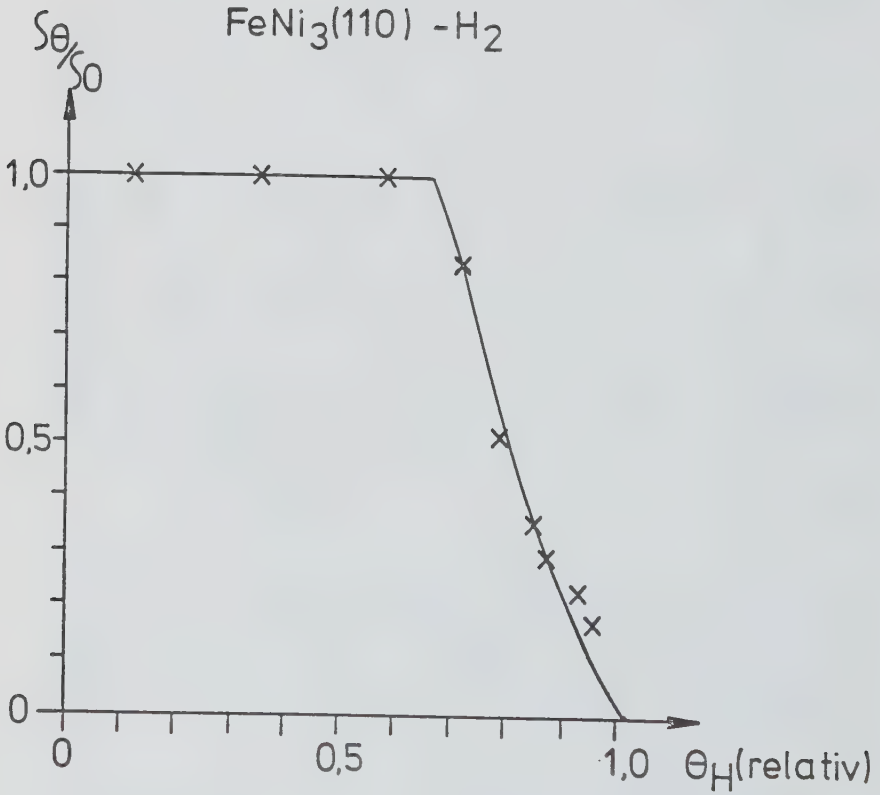


Abb. 5.5. Der relative Haftkoeffizient für Wasserstoff auf einer  $\text{FeNi}_3(110)$ -Oberfläche

Das Verhältnis eines Haftkoeffizienten bei einer bestimmten Bedeckung zu dem Haftkoeffizienten bei Adsorptionsbeginn,  $s_g : s_0$ , bezeichnet man als relativen Haftkoeffizienten. Er läßt sich aus einer graphischen Differentiation der Kurve in Abb. 5.4. ermitteln, die die Beziehung zwischen der relativen Bedeckung und der Dosis darstellt. Bis zu einer relativen Bedeckung von  $\theta = 0,65$  bleibt der relative Haftkoeffizient konstant, oberhalb dieser Bedeckung sinkt  $s_g/s_0$  ab, siehe Abb. 5.5.

Die Adsorption des Wasserstoffes erfolgt also anfangs über einen sogenannten "precursor" Zustand. Der Wasserstoff adsorbiert nicht sofort an seinen endgültigen Adsorptionsplätzen, denn sonst würde sofort mit der Abnahme der Adsorptionsplätze auch der Haftkoeffizient abnehmen. Nach der Adsorptionskinetik von Langmuir müßte bei dissoziativer Adsorption ohne precursor Zustand der Haftkoeffizient gemäß  $s_g = s_0 (1-\theta)^2$  absinken. Damit verläuft anfangs die Adsorption des Wasserstoffes auf  $\text{FeNi}_3$  (110) ähnlich wie auf Ni (110). Auf Ni (110) bleibt der Haftkoeffizient bis zu einer Bedeckung von 0,8 ML konstant.

Nach Penka (33) beträgt  $s$   $0,75 \pm 20\%$ . Wenn auf  $\text{FeNi}_3$  (110) eine relative Bedeckung des Wasserstoffes von 1 mit 1 ML Wasserstoff gleichgesetzt wird, kann  $s$  zu 0,4 abgeschätzt werden. Der Haftkoeffizient  $s$  für Wasserstoff auf Ni (110) sinkt oberhalb einer Bedeckung von 0,8 ML ab, durchläuft bei etwa 1 ML ein schwach ausgeprägtes Plateau und fällt oberhalb einer Bedeckung von 1,3 ML schnell auf null ab. Das Plateau kann auf die Rekonstruktion der Ni (110)-Oberfläche zurückgeführt werden, wodurch dem Wasserstoff neue Adsorptionsplätze angeboten werden. Bei der Adsorption von Wasserstoff auf  $\text{FeNi}_3$  (110) fehlt jedes Anzeichen für ein ähnliches Plateau im Verlauf des relativen Haftkoeffizienten, siehe Abb. 5.5. Dies kann ein Hinweis dafür sein, daß die  $\text{FeNi}_3$  (110)-Oberfläche bei keiner Wasserstoffbedeckung rekonstruiert vorliegt.

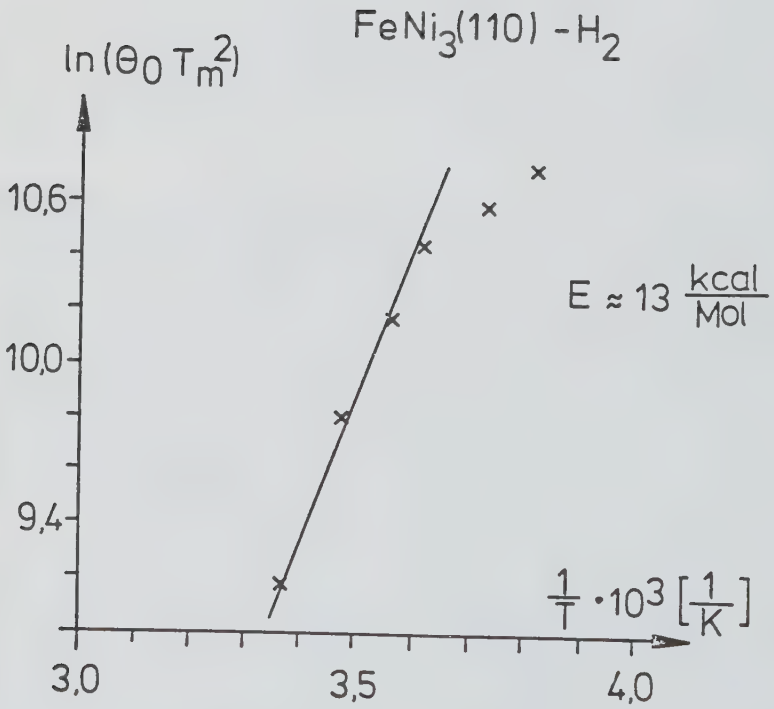


Abb. 5.6. Abschätzung der Aktivierungsenergie für die Wasserstoffdesorption aus dem  $\beta_2$  Zustand auf  $\text{FeNi}_3(110)$

### 5.2.1.3. Abschätzung der Aktivierungsenergie der Desorption

Zur Abschätzung der Aktivierungsenergie  $E_d$  für die Desorption des Wasserstoffes aus dem  $B_2$  Zustand wurde zunächst die Methode nach Redhead (44) angewandt. Eine Auftragung von  $\ln (\theta_0 T_m)^2$  gegen  $1/T_m$ , wobei  $T_m$  die Temperatur des Desorptionsmaximums ist und  $\theta_0$  die dazugehörige relative Bedeckung vor Desorptionsbeginn ist, liefert für Bedeckungen bis nach Dosiszugaben von 0,4 L eine Gerade, siehe Abb. 5.6.

Aus deren Anstieg kann  $E_d$  zu  $13 \pm 2$  [kcal/Mol] abgeschätzt werden. Die Menge des Wasserstoffes im  $B_2$  Zustand ist unabhängig von der Adsorptionstemperatur.

Dies zeigt, daß die Wasserstoffadsorption auf  $FeNi_3$  (110) nicht aktiviert ist, und  $E_d$  somit der Adsorptionsenergie entspricht. Eine Auswertung der Desorptionssignale nach Chan et al. (48) läßt vermuten, daß die Adsorptionsenergie mit wachsender Bedeckung etwas abnimmt. Nach Dosen von 0,1 L  $H_2$  berechnet sich  $E_d$  aus dem Desorptionssignal zu  $15 \pm 2$  [kcal/Mol], nach 0,2 L zu  $13 \pm 2$  [kcal/Mol] und nach 0,4 L zu  $12 \pm 2$  [kcal/Mol]. Beide Verfahren, sowohl von Redhead als auch von Chan et al. setzen voraus, daß  $E_d$  von der Bedeckung unabhängig ist. Da das Verfahren nach Redhead für die Auswertung des  $B_2$  Signales zu einer Geraden führt ist diese Bedingung noch ausreichend erfüllt. Die Änderung von  $E_d$  liegt innerhalb der Fehlergrenze der Auswertung.

Da das  $B_1$  Signal für eine Auswertung nach Chan et al. oder nach Redhead nicht ausreichend von dem  $B_2$  Signal getrennt werden kann, wurde das Verfahren in (47) angewandt.  $\ln p_{H_2}$  gegen  $1/T$  aufgetragen, beide aus dem Anfangsteil eines bestimmten Desorptionssignales ermittelt, führt zu Geraden, aus deren Anstieg die Aktivierungsenergie für den Wasserstoff im  $B_1$  Zustand zu  $10 \pm 1$  [kcal/Mol] abgeschätzt werden kann, siehe Abb. 5.7. Bei hoher Bedeckung scheint  $E_d$  für  $B_1$  noch etwas kleiner zu sein. Auch die Werte von  $E_d$  für den  $B_2$  Zustand wurden nach dem Verfahren in (47) abge-

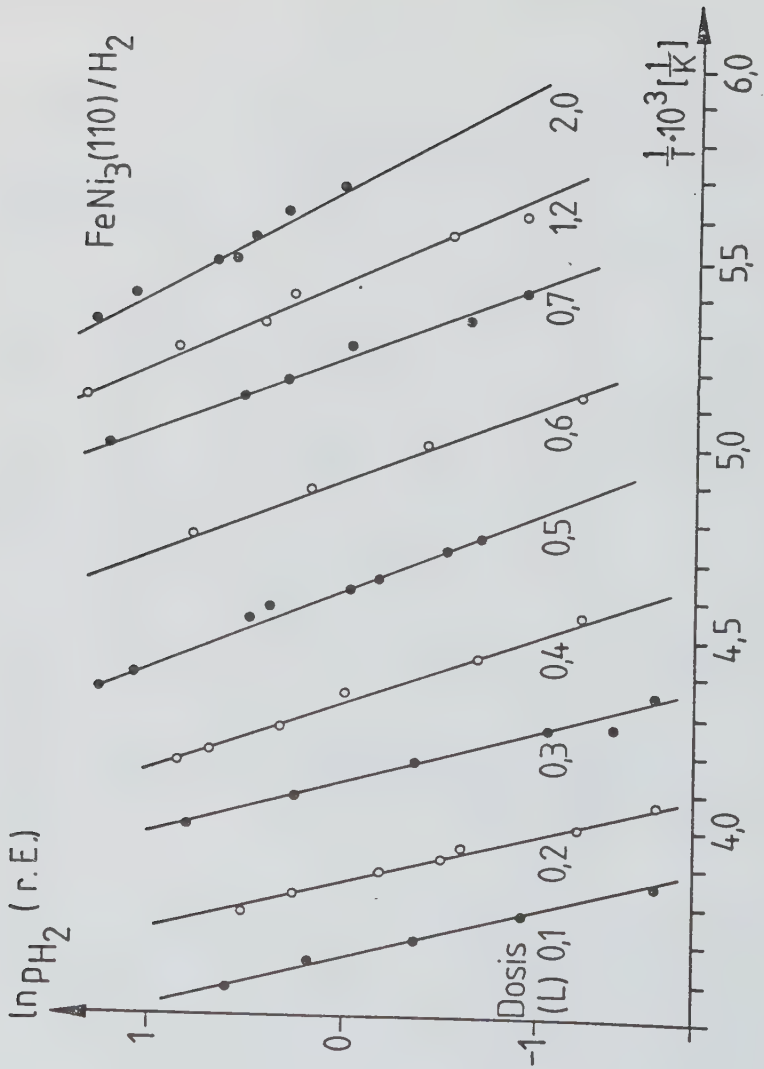


Abb. 5.7. Abschätzung der Aktivierungsenergie für die Wasserstoffdesorption von einer FeNi<sub>3</sub> (110)-Oberfläche

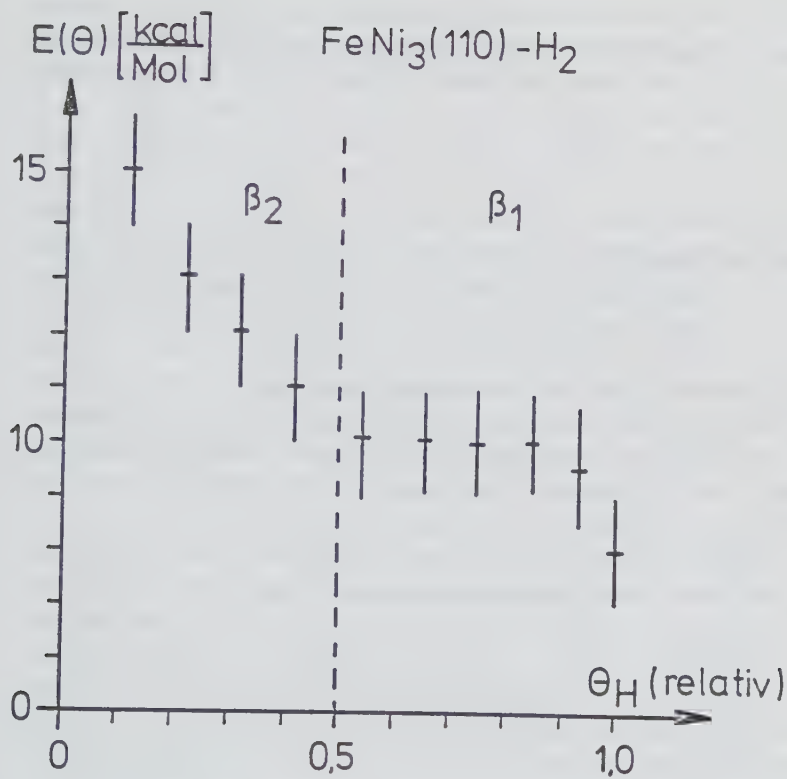


Abb. 5.8. Abhängigkeit der Aktivierungsenergie der Wasserstoffdesorption von der relativen Wasserstoffbedeckung auf  $\text{FeNi}_3(110)$

geschätzt und in Abb. 5.8. eingetragen. Sie bestätigen die ermittelten Werte nach dem Verfahren von Chan et al.

Der Frequenzfaktor  $\nu_2$  für die Desorption des Wasserstoffes aus dem  $\beta_2$  Zustand kann nur abgeschätzt werden, wenn die absolute Zahl der adsorbierten Teilchen bekannt ist. Falls  $\theta = 1$  1 ML entspricht, folgt für  $\nu_2$  ungefähr  $1 \cdot 10^{-7}$   $\text{cm}^2/\text{H-Atome s.}$

#### 5.2.1.4. Vergleich zwischen den thermischen Desorptions-spektren des Wasserstoffes von einer $\text{FeNi}_3$ (110)- und Ni (110)-Oberfläche

Das  $\beta_1$  Desorptionssignal des Wasserstoffes auf  $\text{FeNi}_3$  (110) erscheint im selben Temperaturbereich wie das  $\alpha$ -Desorptionssignal des Wasserstoffes auf Ni (110). Trotzdem besteht zwischen den beiden Zuständen keinerlei Ähnlichkeit.

Der  $\alpha$  Zustand bildet sich erst bei Temperaturen unterhalb von 200 K und einer Bedeckung oberhalb von 1 ML aus, wobei Rekonstruktion der Ni (110)-Oberfläche auftritt. Adsorption von Wasserstoff auf Ni (110) bei Temperaturen oberhalb von 200 K unterdrückt die Ausbildung des  $\alpha$  Zustandes bei einer anschließenden Adsorption unterhalb von 200 K.

Auf  $\text{FeNi}_3$  (110) beobachtet man den  $\beta_1$  Zustand auch, wenn zunächst oberhalb und anschließend unterhalb der Desorptionstemperatur des  $\beta_1$  Zustandes Wasserstoff angeboten wird. Die Adsorptionsplätze für den energieärmsten Zustand des Wasserstoffes werden also auf  $\text{FeNi}_3$  (110) nicht wie auf Ni (110) irreversibel zerstört.

Auch die Ordnung für die Desorption aus den betrachteten Zuständen ist verschieden. Die Wasserstoffdesorption aus dem  $\beta_1$  Zustand auf  $\text{FeNi}_3$  (110) erfolgt nach 2. Ordnung wie die Verschiebung der Desorptionsmaxima zeigt, siehe Abb. 5.3. Dagegen liegt die Ordnung für die Wasserstoffdesorption aus dem  $\alpha$  Zustand auf Ni (110) zwischen 0 und 1.



Deutliche Unterschiede zeigt auch die Wasserstoffdesorption aus den höherenergetischen Zuständen. Nach Penka (33) erklären sich die  $B_1$  und  $B_2$  Signale von Ni (110) folgendermaßen: Während der Desorption aus dem  $B_1$  Zustand bildet sich in Konkurrenz dazu der  $B_2$  Zustand. Erst oberhalb 340 K erfolgt die Desorption aus dem  $B_2$  Zustand.

Wasserstoff desorbiert aus dem  $B_2$  Zustand auf  $FeNi_3$  (110) nach 2. Ordnung. Bei Sättigung liegt das Desorptionsmaximum ungefähr bei 270 K. Dieselbe Lage des Desorptionsmaximums bei Sättigung und die gleiche Ordnung der Desorption wurden auch für die Desorption des Wasserstoffs aus dem  $B_1$  Zustand auf Ni (110) beobachtet. Der  $B_2$  Zustand auf  $FeNi_3$  (110) und der  $B_1$  Zustand auf Ni (110) entsprechen sich möglicherweise. Allerdings desorbiert Wasserstoff im  $B_2$  Zustand bei Erwärmung vollkommen aus diesem Zustand auf  $FeNi_3$  (110), im Gegensatz zu Wasserstoff im  $B_1$  Zustand auf Ni (110).

Auch wenn Wasserstoff oberhalb 300 K angeboten wird, werden auf  $FeNi_3$  (110) keine neuen Adsorptionsplätze eines weiteren Zustandes induziert, wie es vergleichsweise auf Ni (110) bei der aktivierten Adsorption des Wasserstoffes im  $B_2$  Zustand der Fall ist.

Der Vergleich der Spektren zeigt also:

1. Die Desorption des Wasserstoffes aus dem  $B_2$  Zustand auf  $FeNi_3$  (110) ähnelt der Desorption aus dem  $B_1$  Zustand auf Ni (110).
2. Der  $B_1$  Zustand auf  $FeNi_3$  (110) entspricht nicht dem  $\alpha$  Zustand auf Ni (110).
3. Ähnliche Adsorptionsplätze wie für Wasserstoff im  $B_2$  Zustand auf Ni (110) werden offensichtlich auf  $FeNi_3$  (110) nicht induziert.

Die Desorptionsspektren des Wasserstoffes auf  $FeNi_3$  (110) besitzen mehr Ähnlichkeit mit denen des Wasserstoffes auf Ni

(111) und Ni (100) als mit denen des Wasserstoffes auf Ni (110). Sowohl auf Ni (100) als auch auf Ni (111) (148, 149, 150) können ein  $B_1$  und  $B_2$  Zustand beobachtet werden, wobei  $B_1$  nach  $B_2$  aufgefüllt wird. Die Adsorptionsplätze sind für den  $B_1$  und den  $B_2$  Zustand auf einer bestimmten Oberfläche gleich, nur die abstoßende Wechselwirkung der Wasserstoffatome vermindert die Bindungsstärke im  $B_1$  Zustand um etwa 2 kcal/Mol (150, 151). Ein ähnlicher Zusammenhang zwischen  $B_1$  und  $B_2$  könnte auch für Wasserstoff auf FeNi<sub>3</sub> (110) gelten, wobei auffällt daß die Adsorptionsenergie des Wasserstoffes auf FeNi<sub>3</sub> (110) um etwa 7 kcal/Mol niedriger als auf Ni (111) und Ni (100) ist.

Sowohl der  $B_1$  Zustand als auch der  $B_2$  Zustand des Wasserstoffes auf Ni (110), die beide mit einer Rekonstruktion der Oberfläche verknüpft sind, rufen typische Adsorbatstrukturen und außergewöhnliche Änderungen der Austrittsarbeit hervor. Nach dem Vergleich der Desorptionsspektren erwartet man keine entsprechenden Beobachtungen nach Wasserstoffadsorption auf FeNi<sub>3</sub> (110).

### 5.2.2. Leed Beobachtungen

Bei keiner Temperatur bilden sich nach einem Wasserstoffangebot zwischen 0 und 100 L Überstrukturen auf FeNi<sub>3</sub> (110) aus.

Entsprechende Streifenstrukturen wie auf Ni (110) oberhalb 300 K waren nach Wasserstoffzugabe oberhalb 300 K auf FeNi<sub>3</sub> (110) erwartungsgemäß nicht zu beobachten, da auch oberhalb 300 K auf FeNi<sub>3</sub> (110) kein entsprechender Desorptionszustand des Wasserstoffes wie auf Ni (110) vorlag.

Dieselbe Überlegung gilt für die Wasserstoffadsorption unterhalb 200 K. Ein Desorptionszustand auf FeNi<sub>3</sub> (110), der dem  $\alpha$  Zustand auf Ni (110) entspricht, fehlt. So ist es verständlich, daß die (1 x 2) Überstruktur, die bei Ni (110) mit diesem Zustand verknüpft ist, auf FeNi<sub>3</sub> (110) nicht beobachtet wurde.

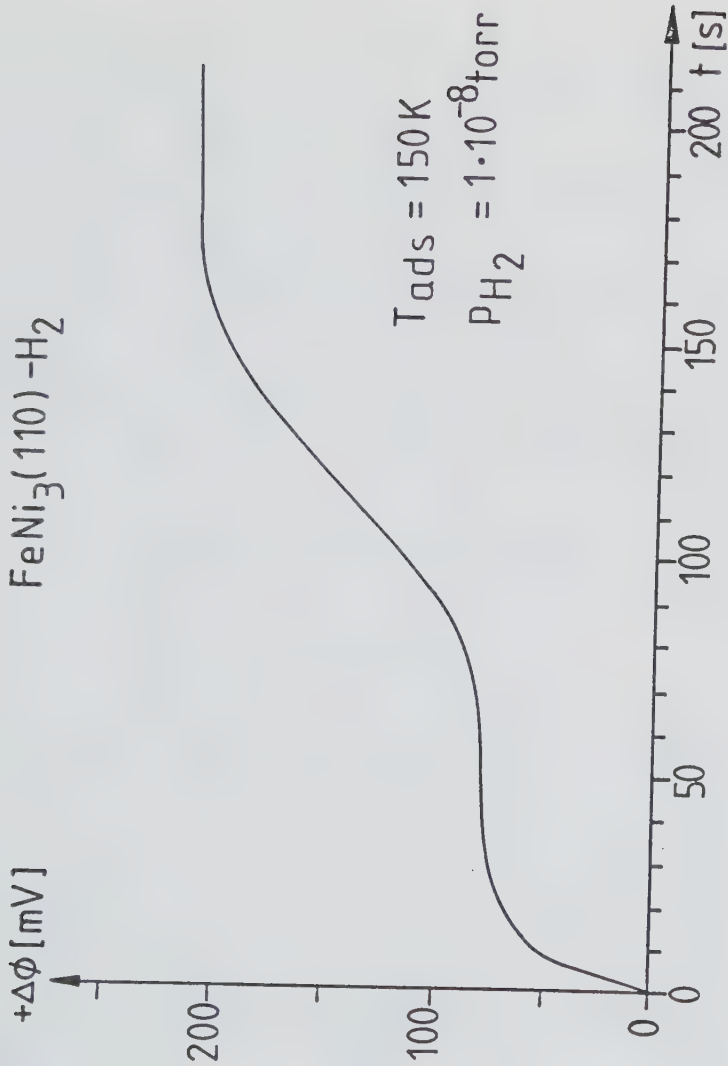


Abb. 5.9. Zeitabhängige Änderung der Austrittsarbeit bei Wasserstoffangebot,  $p_{\text{H}_2} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ torr}$ ,  $T_{\text{ads}} = 150 \text{ K}$

Wasserstoff im  $B_1$  Zustand auf Ni (110) ruft keine Überstrukturen im Leedbild hervor. So kann durch Leed Beobachtungen kein weiterer Hinweis dafür erhalten werden, ob es sich bei  $B_1$  auf Ni (110) und bei  $B_2$  auf  $FeNi_3$  (110) um vergleichbare Zustände des Wasserstoffes handelt. Der niedrige Frequenzfaktor für die Desorption des Wasserstoffes aus dem  $B_2$  Zustand auf  $FeNi_3$  (110) spricht für eine hohe Beweglichkeit der Wasserstoffatome, wodurch das Ausbleiben von Überstrukturen erklärt werden könnte.

Auch metastabile Zick-Zack Adsorbatstrukturen des Wasserstoffes, die auf Ni (110) sich unterhalb 200 K für Bedeckungen kleiner als 1 ML ausbilden, können auf  $FeNi_3$  (110) offensichtlich nicht entstehen.

### 5.2.3. Änderung der Austrittsarbeit

#### 5.2.3.1. Zeitabhängige Messungen

Wasserstoff wurde bei 150 K und mit einem Druck  $P_{H_2} = 1 \cdot 10^{-8}$  torr einer  $FeNi_3$  (110)-Oberfläche angeboten. Der Anstieg der Austrittsarbeit in Abhängigkeit von der Adsorptionszeit ist in Abb. 5.9. dargestellt. Die Austrittsarbeit steigt bei Adsorptionsbeginn sofort an und liegt nach 25 s, entsprechend einem Angebot von 0,25 L um +75 mV höher als die Austrittsarbeit der reinen Probe bei 500 K, deren Wert als Referenz verwendet wird. Zwischen 25 und 60 s durchläuft die Austrittsarbeit ein Plateau.

Oberhalb 60 s nimmt die Austrittsarbeit wieder zu und erreicht nach 160 s einen Sättigungswert von 205 mV. Mit Hilfe der Beziehung zwischen der relativen Wasserstoffbedeckung und der Dosis, siehe Abb. 5.4. kann die Austrittsarbeit in Abhängigkeit von der relativen Bedeckung dargestellt werden, siehe Abb. 5.10.

Drei Bereiche sind zu erkennen:

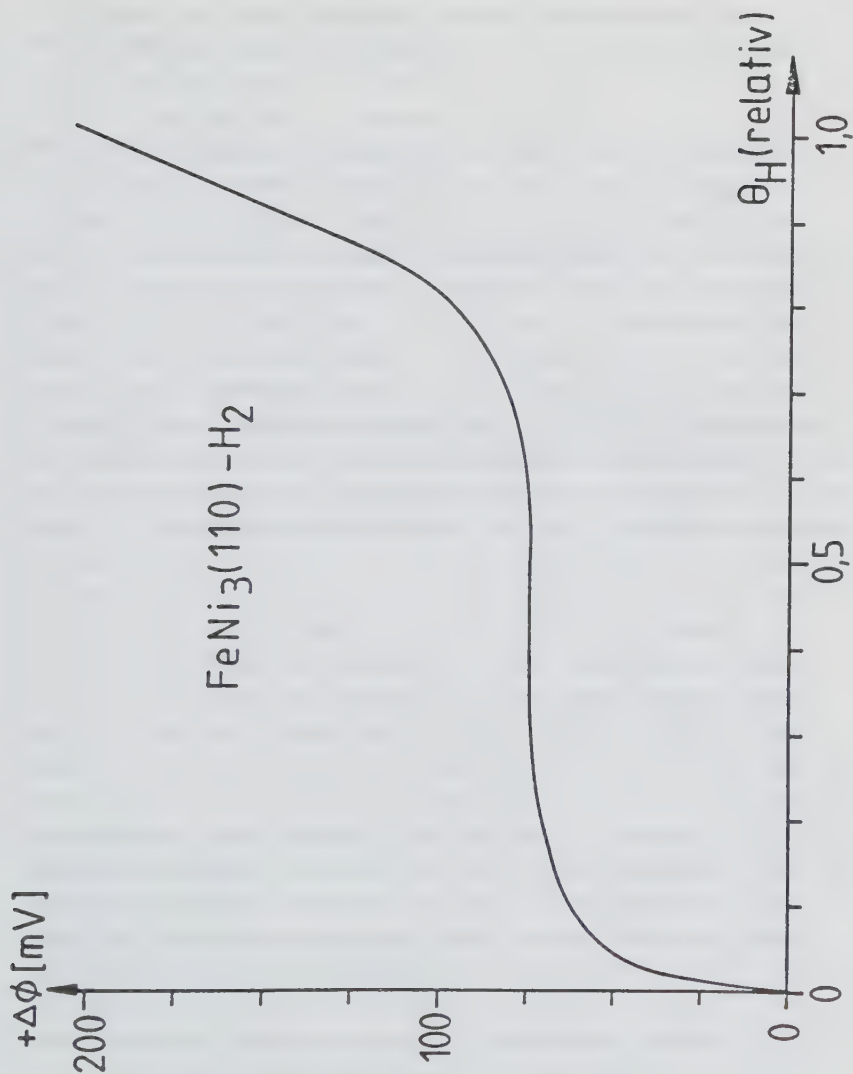


Abb. 5.10. Die Austrittsarbeit in Abhängigkeit von der relativen Wasserstoffbedeckung

- a) Die Austrittsarbeit steigt zunächst mit der relativen Bedeckung bis zu  $\theta = 0,25$  an. Der Anstieg ist nicht linear.
- b) Zwischen  $\theta = 0,25$  und  $\theta = 0,5$  bleibt die Austrittsarbeit konstant.
- c) Oberhalb  $\theta = 0,5$  erhöht sich die Austrittsarbeit, wobei zwischen  $\theta = 0,85$  und  $\theta = 1$  ein konstanter Anstieg zu beobachten ist.

Im Bereich a und b ist  $\Delta\phi$  nicht proportional der adsorbierten Teilchenzahl  $n$ . Eine gegenseitige Beeinflussung der Dipolmomente kann bei den geringen Bedeckungen, vor allem im Bereich a ausgeschlossen werden, so daß der nicht lineare Zusammenhang zwischen  $\Delta\phi$  und  $n$  andere Ursachen besitzt. Folgende Gründe wären denkbar:

- i) Die Wasserstoffatome besetzen verschiedene Arten von Adsorptionsplätzen auf  $\text{FeNi}_3$  (110) unterhalb  $\theta = 0,5$ . Es lägen somit verschiedene Zustände des Wasserstoffes auf  $\text{FeNi}_3$  (110) vor. Die thermischen Desorptionsspektren geben dafür aber keinen Hinweis.
- ii) Das Dipolmoment aller Adsorbatkomplexe wird mit steigender Bedeckung bis  $\theta = 0,5$  kleiner. Dies könnte durch Umordnungen der Eisen- und Nickelatome in der Oberfläche geschehen oder durch Änderungen des Adsorbats. Dies würde bedeuten, daß alle Wasserstoffatome bei Zunahme der Bedeckung gleichzeitig ihren Abstand zur Oberfläche oder ihre Ladung änderten. Für eine bestimmte Bedeckung läge jeweils nur ein bestimmter Zustand vor.

Der Anstieg der Austrittsarbeit im Bereich c kann mit dem  $B_1$  Desorptionszustand des Wasserstoffes auf  $\text{FeNi}_3$  (110) verknüpft werden. Wasserstoffadsorption bei 250 K führte dem-

entsprechend nur zu einem Anstieg der Austrittsarbeit um 75 mV, da bei dieser Temperatur kein Wasserstoff im  $\theta_1$  Zustand adsorbierte.

Der Verlauf der Austrittsarbeit in Abhängigkeit von der Bedeckung kann bei Wasserstoffadsorption auf Ni (110) in zwei Bereiche eingeteilt werden, wenn die Adsorptionstemperatur zwischen 120 und 155 K lag (33). Bis zur absoluten Bedeckung  $\theta = 1$  ML steigt die Austrittsarbeit linear um etwa 200 mV an, bis zur Sättigung bei  $\theta = 1,5$  ML erfolgt ein weiterer, linearer Anstieg auf 520 mV. In beiden Bereichen ist die Änderung der Austrittsarbeit also proportional der Anzahl der adsorbierten Wasserstoffatome. Der hohe Endwert von 520 mV entsteht durch die Rekonstruktion der Ni (110)-Oberfläche. Bei Wasserstoffadsorption unterhalb 155 K bilden sich offensichtlich auf FeNi<sub>3</sub> (110) und Ni (110) keine entsprechenden Zustände des Wasserstoffes aus, wie der Vergleich der Austrittsarbeit, sowie der Desorptionsspektren und Leed Beobachtungen zeigt.

#### 5.2.3.2. Temperaturabhängige Messungen

Abb. 5.11. zeigt den Verlauf der Austrittsarbeit während dem Aufheizen einer FeNi<sub>3</sub> (110)-Oberfläche, die bei 150 K mit Wasserstoff belegt wurde. Die Heizrate betrug wie bei den Desorptionsspektren 5 K/s. Entsprechende Messungen in (33) für Ni (110) sind in Abb. 5.11. ebenfalls aufgeführt. Für Ni (110) mit Wasserstoff belegt erklärt sich die Änderung der Austrittsarbeit folgendermaßen:

Die Desorption des Wasserstoffs aus dem  $\alpha$  Zustand zerstört die vorliegende Rekonstruktion der Oberfläche und führt zu einem sprunghaften Abfall der Austrittsarbeit bei 230 K, siehe Abb. 5.11.,  $\theta = 1,5$  ML H<sub>ad</sub>.

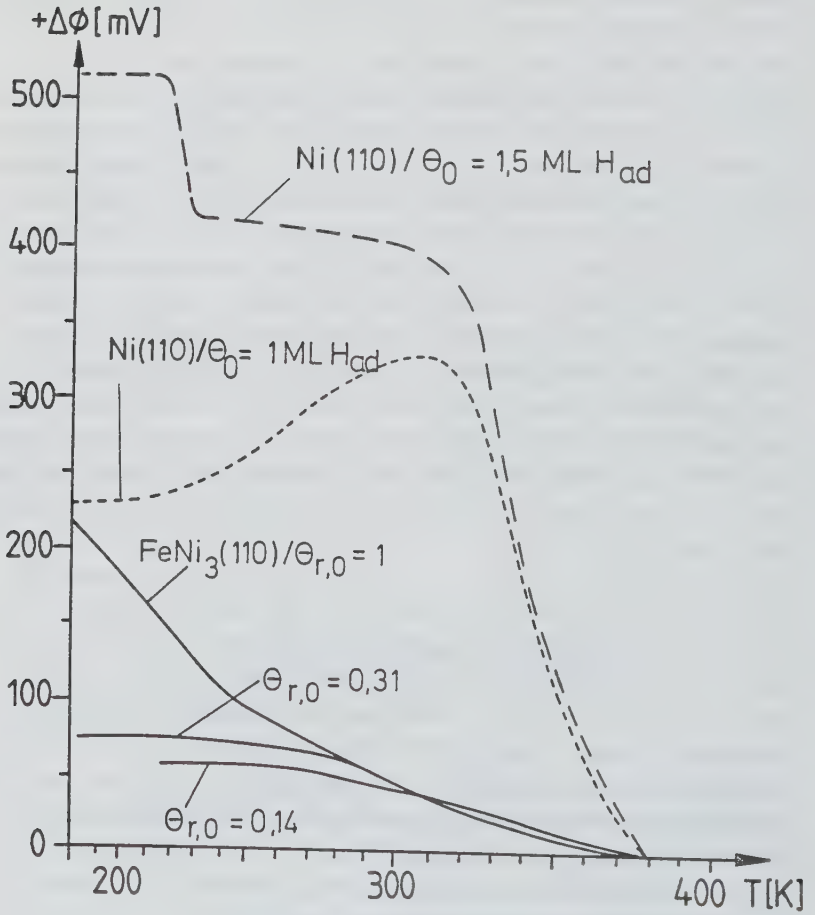


Abb. 5.11. Verlauf der Austrittsarbeit bei Wasserstoff-desorption von  $\text{FeNi}_3$  (110)- bzw.  $\text{Ni}$  (110)-Oberflächen



In Konkurrenz zur Desorption des Wasserstoffs aus dem  $\beta_1$  Zustand, wandelt sich " $\beta_1$  Wasserstoff" in " $\beta_2$  Wasserstoff" um. Letzterer besitzt ein höheres Dipolmoment, so daß während der Desorption aus  $\beta_1$  die Austrittsarbeit nicht abfällt, sondern sogar ansteigen kann.

Die Austrittsarbeit einer bei 150 K mit Wasserstoff gesättigten  $\text{FeNi}_3$  (110)-Oberfläche fällt bei Erwärmung stetig ab, bei  $T = 250$  K ist ein Wert von etwa  $\Delta\phi = 95$  mV erreicht. Oberhalb 250 K sinkt die Austrittsarbeit deutlich langsamer ab. Bei 370 K stellt sich der Ausgangswert der reinen Oberfläche ein. Der Verlauf der Austrittsarbeit der mit Wasserstoff belegten Ni (110)- und  $\text{FeNi}_3$  (110)-Oberfläche unterscheidet sich, wie nach dem Vergleich der Desorptionsspektren zu erwarten war, deutlich. Auch aus der Austrittsarbeit erfolgt kein Hinweis auf einen Zustand des Wasserstoffes auf  $\text{FeNi}_3$  (110), der dem  $\alpha$  oder  $\beta_2$  Zustand auf Ni (110) entspräche. So beträgt z.B. auch der Sättigungswert der Austrittsarbeit nach Wasserstoffadsorption bei 300 K auf Ni (110) 400 mV, auf  $\text{FeNi}_3$  (110) dagegen nur 45 mV.

Eine Verknüpfung zwischen dem Abfall von  $\Delta\phi$  und der augenblicklichen Bedeckung  $\theta$  während der Desorption liefert den in Abb. 5.12. dargestellten Zusammenhang, wobei von folgenden relativen Anfangsbedeckungen ausgegangen wurde:  $\theta_{r,0} = 1$ ,  $\theta_{r,0} = 0,31$  und  $\theta_{r,0} = 0,14$ . Von  $\theta_r = 1$  bis  $\theta_r = 0,63$  desorbiert Wasserstoff sicher nur aus dem  $\beta_1$  Zustand, oberhalb  $\theta_r = 0,5$  dagegen nur aus dem  $\beta_2$  Zustand. In beiden Bereichen besteht linearer Zusammenhang zwischen  $\Delta\phi$  und  $\theta$ , gleichgültig welche Anfangsbedeckung vorlag. Während der Desorption ist  $\Delta\phi$  demnach proportional der Anzahl der Wasserstoffatome in  $\beta_1$  und  $\beta_2$  Zustand, anders als bei der Adsorption, vgl. Abb. 5.10. Veränderungen des Adsorbats während der Desorption können wegen  $\Delta\phi \sim n$  ausgeschlossen werden, insbesondere findet keine Konkurrenzreaktion zur Desorption wie auf Ni (110) statt. Ein bestimmter Zustand des Wasserstoffs auf  $\text{FeNi}_3$  (110) wandelt sich bei Erwärmung nicht in einen anderen um.

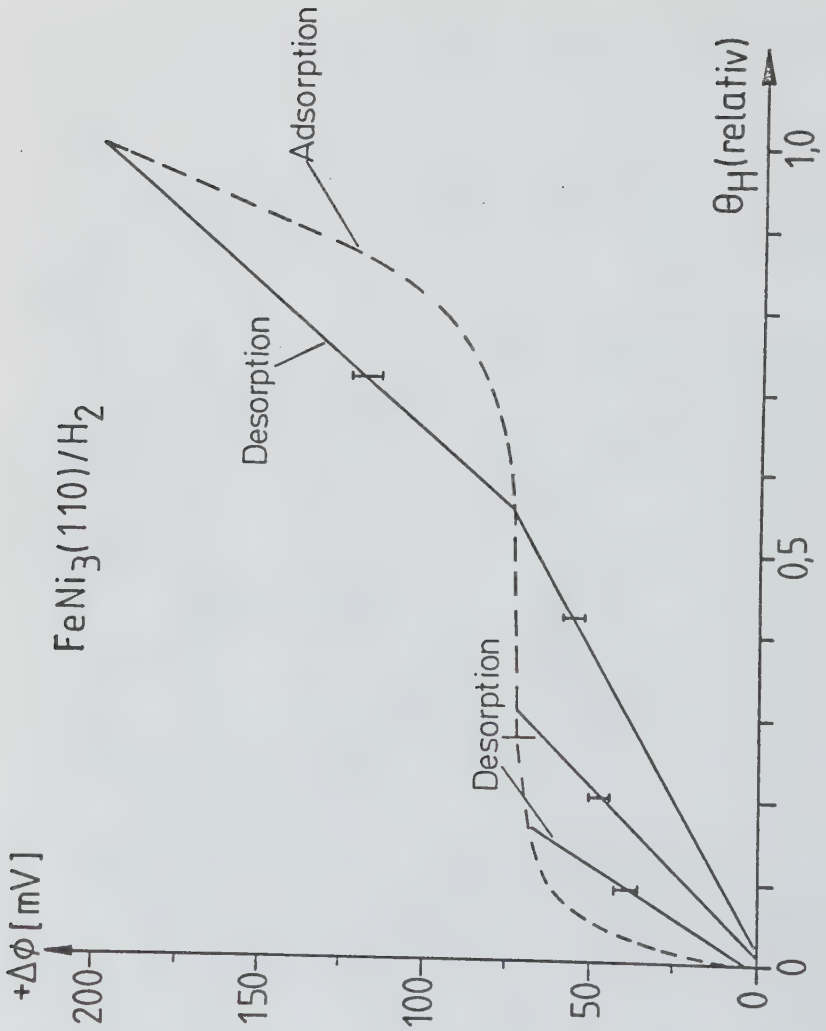


Abb. 5.12. Die Änderung der Austrittsarbeit als Funktion der momentanen Wasserstoffbedeckung während der Desorption

Während der Desorption ist das Dipolmoment  $\mu$  des Adsorbatkomplexes für den  $B_1$  und  $B_2$  Zustand nur von der Anfangsbedeckung nicht aber von der momentanen Bedeckung abhängig, siehe Abb. 5.12. Bei der Adsorption ist  $\mu$  zwischen  $\theta_r = 0$  und  $\theta_r = 0,85$  sicher bedeckungsabhängig. Möglicherweise verläuft die Desorption so schnell, daß sich nicht die jeweils günstigste Adsorbatstruktur für die momentane Bedeckung einstellen kann, womit das Dipolmoment des  $B_1$  und  $B_2$  Zustandes konstant bleibt.

Für die Berechnung des Dipolmomentes aus dem linearen Zusammenhang zwischen  $\Delta\Phi$  und  $n$  während der Desorption wurde angenommen, daß  $\theta_r = 1$  einer absoluten Bedeckung von 1 ML entspricht. Je nach Anfangsbedeckung folgt nach Gleichung (41) für  $\mu$  des  $B_1$  Zustandes ein Wert zwischen 0,038 (D) ( $\theta_0 = 1$  ML  $H_{ad}$ ) und 0,080 (D) ( $\theta_0 = 0,1$  ML  $H_{ad}$ ).  $\mu$  des  $B_2$  Zustandes beträgt ungefähr 0,07 bis 0,08 (D).

Ähnlich groß sind das Dipolmoment des  $B_2$  Zustandes auf Ni (111) nämlich 0,05 (D), und das des  $B_1$  Zustandes auf Ni (110) nämlich 0,06 (D).

### 5.3. $NH_3$ auf einer $FeNi_3$ (110)-Oberfläche bei Temperaturen unterhalb 295 K

#### 5.3.1. Thermische Desorptionsspektren

Nach verschiedenen Belegungen der  $FeNi_3$  (110) Oberfläche mit  $NH_3$  bei 145 K wurden die Desorptionsspektren des  $NH_3$  (Masse 17) mit einer Heizgeschwindigkeit von 5 K/s aufgenommen, siehe Abb. 5.13. Die Desorption des  $NH_3$  von  $FeNi_3$  (110) setzt oberhalb 145 K sofort ein und erstreckt sich über einen ähnlich weiten Temperaturbereich wie die  $NH_3$  Desorption von Ni (110). Erst bei 360 K ist alles  $NH_3$  desorbiert. Nach den thermischen Desorptionsspektren zu urteilen, sättigt die  $FeNi_3$  (110)-Oberfläche bei einer Adsorptionstem-

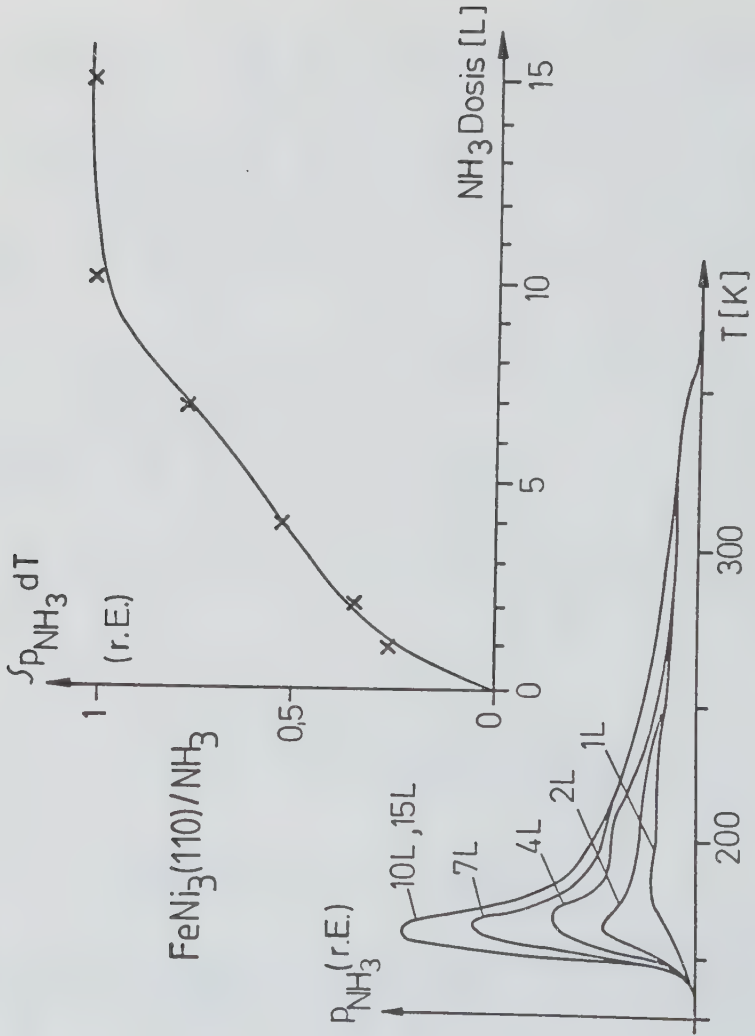


Abb. 5.13.  $\text{NH}_3$  Desorptionsspektren ( $m/e = 17$ ) nach verschiedenen Belegungen der  $\text{FeNi}_3$  (110)-Oberfläche bei 145 K

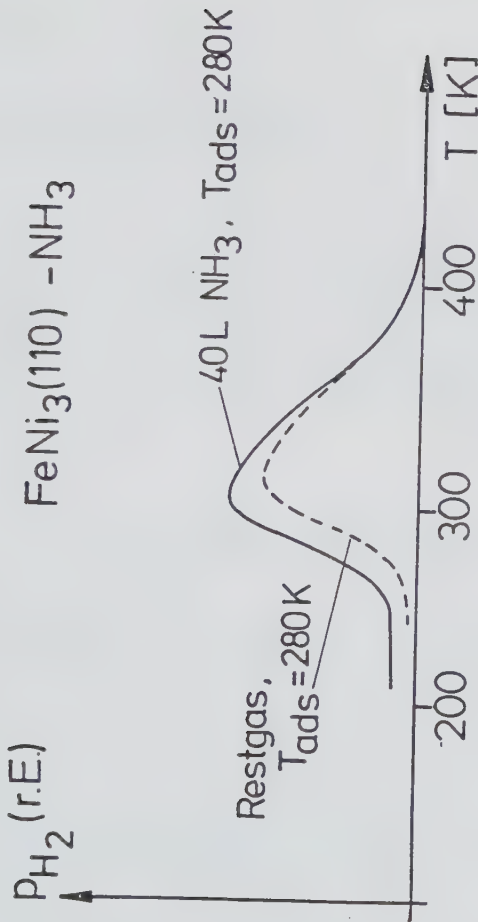


Abb. 5.14. Wasserstoffdesorption nach  $\text{NH}_3$ -Angebot bei 280 K

peratur von 145 K etwa nach einer Zugabe von 7 bis 10 L  $\text{NH}_3$ . Die Pumpgeschwindigkeit für  $\text{NH}_3$  ist nicht für alle Desorptionsexperimente ausreichend konstant, um aus diesen Spektren zu entscheiden, ob der relative Haftkoeffizient für  $\text{NH}_3$  auf  $\text{FeNi}_3$  (110) konstant ist oder nicht.

Etwaige Zerfallsprodukte des  $\text{NH}_3$  auf  $\text{FeNi}_3$  (110) sollten durch Wasserstoff- und Stickstoffdesorptionsspektren nachgewiesen werden können. Doch bei Probertemperaturen bis zu 295 K traten auch nach einem Angebot von 200 L  $\text{NH}_3$  keine Desorptionssignale auf, die auf Stickstoff hinwiesen.

Die Wasserstoffdesorption nach  $\text{NH}_3$  Angebot unterhalb etwa 295 K kann durch die Rekombination von atomar adsorbierten Wasserstoff, welcher aus der Restgasadsorption entstand, erklärt werden, siehe Abb. 5.14. Unterhalb 295 K bildet sich nach  $\text{NH}_3$  Angebot sicher kein neuer Desorptionszustand des Wasserstoffs aus.

### 5.3.2. Auger-Elektronenspektroskopie

Augerspektren bestätigen die aus den thermischen Desorptionsspektren gewonnenen Ergebnisse hinsichtlich des  $\text{NH}_3$  Zerfalles auf  $\text{FeNi}_3$  (110). Nach einem  $\text{NH}_3$  Angebot unterhalb 295 K und anschließender Erwärmung auf 500 K konnte kein Stickstoffsignal im Augerspektrum nachgewiesen werden. Nur nach  $\text{NH}_3$  Zugabe und anschließender Registrierung des Augerspektrums bei Temperaturen, bei denen nach den thermischen Desorptionsspektren zu schließen noch  $\text{NH}_3$  auf der Oberfläche adsorbiert war, traten Stickstoffsignale auf.

Abb. 5.15. zeigt das Augerspektrum einer  $\text{FeNi}_3$  (110)-Oberfläche nach Sättigung mit  $\text{NH}_3$  bei 150 K, das Verhältnis  $y$  des Augersignals von Stickstoff bei 385 eV zu dem des Nickels bei 848 eV kann wie bei Ni (110) zur Abschätzung der absoluten Bedeckung von  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  oder von Folgeprodukten  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  ( $x = 2, 1, 0$ ) verwandt werden, wobei allerdings die gegenüber Ni (110) geringere Konzentration der Nickelatome

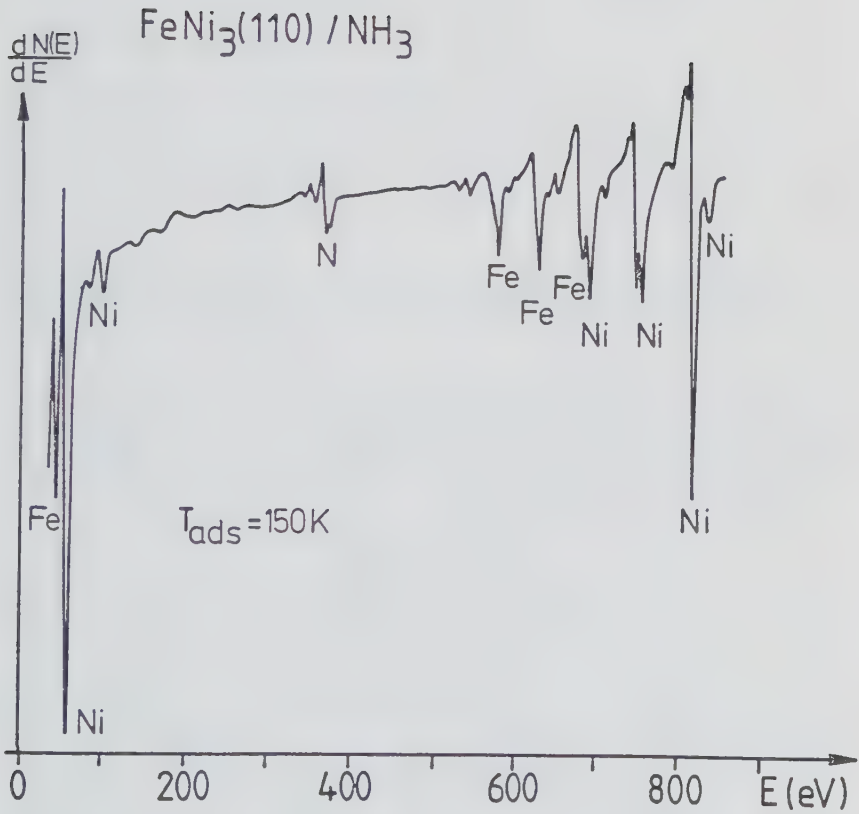


Abb. 5.15. Augerspektrum einer  $\text{FeNi}_3$  (110)-Oberfläche nach Sättigung mit  $\text{NH}_3$  bei 150 K

in der  $\text{FeNi}_3$  (110)-Oberfläche zu berücksichtigen ist. Nach Abb. 5.15. beträgt  $v$ , das Verhältnis des Augersignales von Nickel bei 848 eV zu dem von Eisen bei 651 eV 3,7. Nach den Standardspektren von Palmberg (76) bedeutet dies, daß 74 % der oberflächennahen Atome im Bereich der Fluchttiefe der hochenergetischen Augerelektronen ( $\approx 10 \text{ \AA}$ ) Nickelatome sind. Liegt jetzt die gleiche Konzentration von  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  ( $x = 0, 1, 2, 3$ ) auf  $\text{FeNi}_3$  (110) und Ni (110) vor, so erwartet man für  $y$  von  $\text{FeNi}_3$  (110) einen Wert, der um 1,35 mal ( $= 1/0,74$ ) größer ist als der für  $y$  von Ni (110). Es gilt also:

$$y = (\text{FeNi}_3) = \frac{N \text{ 385 eV } (\text{FeNi}_3)}{\text{Ni 848 eV}(\text{FeNi}_3)} \cdot 0,74 = y(\text{Ni}) = \frac{N \text{ 385 eV } (\text{Ni})}{\text{Ni 848 eV}(\text{Ni})}$$

Zur Abschätzung kleiner Bedeckungen wurde, um eine größere Verstärkung als bei der Aufnahme von  $y$  ( $\text{FeNi}_3$ ) wählen zu können, folgendes Verhältnis der Augersignale ermittelt:

$$t (\text{FeNi}_3) = \frac{N \text{ 385 eV } (\text{FeNi}_3)}{\text{Fe 651 eV } (\text{FeNi}_3)}$$

Mit  $t (\text{FeNi}_3) = v \cdot y (\text{FeNi}_3)$  ist die Umrechnung auf absolute Bedeckungen möglich.

Wenn  $y (\text{Ni}) = 0,15$  nach Abschnitt 4.3.2. einer Bedeckung von 0,5 ML  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  ( $x = 3, 2, 1, 0$ ) entspricht und  $v$ , das Verhältnis der hochenergetischen Augersignale von  $\text{FeNi}_3$  (110) 3,7 ist, lassen sich  $y (\text{FeNi}_3)$  bzw.  $t (\text{FeNi}_3)$  mit folgenden Faktoren auf absolute Bedeckungen umrechnen:

$$95. \quad y (\text{FeNi}_3) \cdot 2,47 = \theta_{\text{NH}_{x,\text{ad}}} (x = 3,2,1,0) (\text{ML})$$

$$96. \quad t (\text{FeNi}_3) \cdot 0,67 = \theta_{\text{NH}_{x,\text{ad}}} (x = 3,2,1,0) (\text{ML})$$



Aus Abb. 5.15. ergeben sich folgende Verhältnisse:

$$y(\text{FeNi}_3) = 0,162$$

$$t(\text{FeNi}_3) = 0,600$$

Nach Sättigung mit  $\text{NH}_3$  bei 150 K und einem Restgasdruck  $p = 1 \cdot 10^{-9}$  torr beträgt also die absolute Bedeckung von  $\text{NH}_3$  auf  $\text{FeNi}_3$  (110)  $0,4 \pm 10$  % ML. Die Sättigungsbedeckung auf Ni (110) unter denselben Bedingungen war mit  $0,35 \pm 10$  % ML etwas kleiner.

Während  $v$ , das Verhältnis der hochenergetischen Augersignale, bei  $\text{NH}_3$  Zugabe konstant blieb, wies  $u$ , das Verhältnis der niederenergetischen Augersignale auf eine Nickelanreicherung hin. So beträgt nach Abb. 5.15.  $u$ , das Verhältnis des Augersignales von Nickel bei 61 eV zu dem des Eisens bei 47 eV,  $2,90$  gegenüber  $2,67 \pm 0,03$  bei einer reinen Oberfläche. Das Verhältnis der Nickelatome zu den Eisenatomen steigt also im Bereich der Fluchttiefe der niederenergetischen Elektronen,  $\approx 4 \text{ \AA}$ , von  $3,7$  auf  $4,0$  an.

Ob die Anreicherung tatsächlich durch  $\text{NH}_{3,\text{ad}}$  oder nur durch Zerfallsprodukte hervorgerufen wird, die sich an der Stelle bilden, auf der der Elektronenstrahl auftrifft, kann nicht entschieden werden, vgl. Abschnitt 5.4.6.

### 5.3.3. Änderung der Austrittsarbeit

Abb. 5.16. zeigt zunächst den Verlauf der Austrittsarbeit von  $\text{FeNi}_3$  (110) während der Adsorption von  $\text{NH}_3$ , wobei der  $\text{NH}_3$  Druck  $5 \cdot 10^{-8}$  torr und die Adsorptionstemperatur 140 K betrug. Die Änderung der Austrittsarbeit bezieht sich auf die Austrittsarbeit der reinen Oberfläche.  $\phi$  sinkt bis zur Sättigung, die nach Zugabe von ungefähr 6 L  $\text{NH}_3$  erreicht ist, um etwa 1950 mV ab.

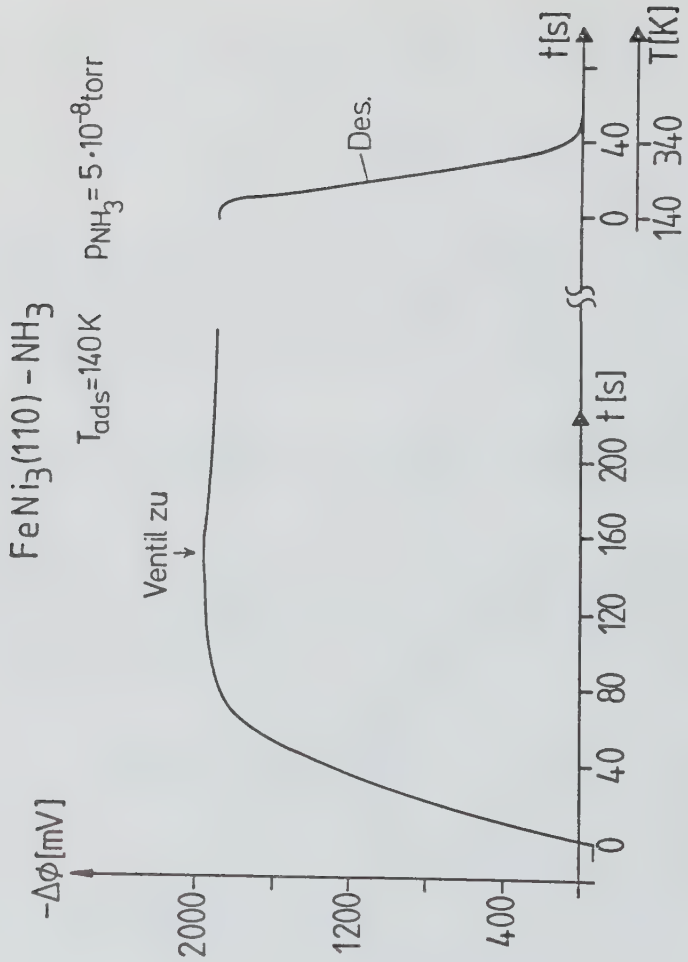


Abb. 5.16. Verlauf der Austrittsarbeit einer  $\text{FeNi}_3(110)$ -Oberfläche während der  $\text{NH}_3$ -Adsorption und Desorption

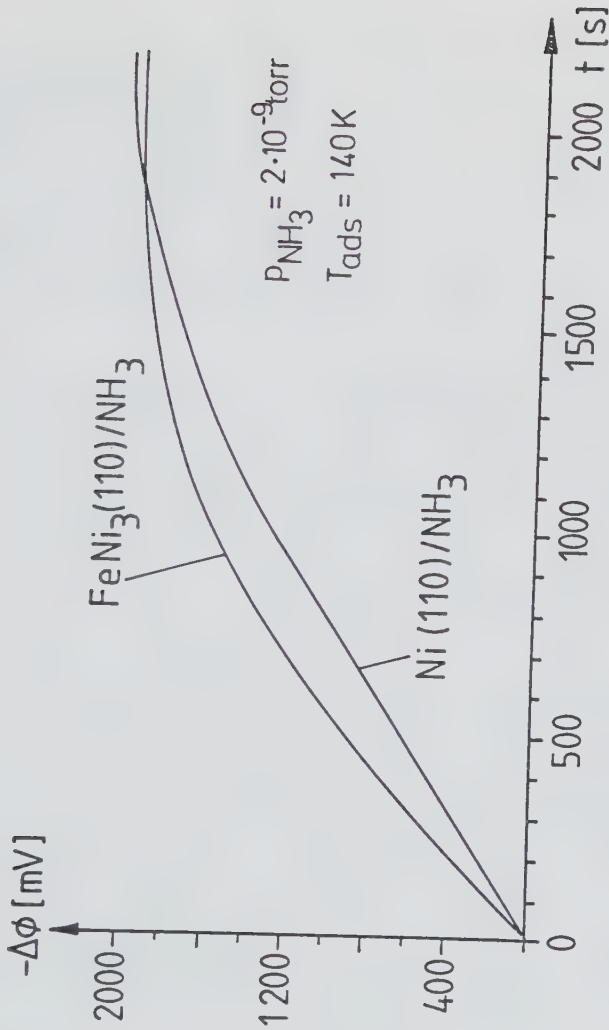


Abb. 5.17. Vergleich zwischen der Austrittsarbeitsänderung einer  $\text{FeNi}_3$  (110)- und  $\text{Ni}$  (110)-Oberfläche bei  $\text{NH}_3$  Angebot

Vor Beginn der  $\text{NH}_3$  Adsorption kann in Abb. 5.16. eine Erhöhung der Austrittsarbeit um etwa 100 mV festgestellt werden, die durch Adsorption von Wasserstoff aus dem Restgas erklärt werden kann.

Nach Beendigung der  $\text{NH}_3$  Zufuhr steigt die Austrittsarbeit um etwa 50 mV an. Auch auf  $\text{FeNi}_3$  (110) steht adsorbiertes  $\text{NH}_3$  wie auf Ni (110) in Gleichgewicht mit  $\text{NH}_3$  im Restgas. Nach Gleichung 41 berechnet sich das Depolmoment  $\mu$  des  $\text{NH}_3$ ,ad Adsorbatkomplexes bei Sättigung zu etwa 1,2 (D), auf Ni (110) betrug  $\mu$  1,3 (D).

Wird die mit  $\text{NH}_3$  gesättigte Probe anschließend erwärmt, so steigt die Austrittsarbeit, wie in Abb. 5.16. zu sehen, an und erreicht bei 360 K den Ausgangswert der reinen Oberfläche. Nach den thermischen Desorptionsspektren und Augerspektren zu urteilen, ist  $\text{NH}_3$  etwa bis zu dieser Temperatur vollständig von  $\text{FeNi}_3$  (110) desorbiert, ohne zu zerfallen. Der Verlauf der Austrittsarbeit bestätigt diese Beobachtung.

In Abb. 5.17. werden der Verlauf der Austrittsarbeit von Ni (110) und  $\text{FeNi}_3$  (110) bei  $\text{NH}_3$  Adsorption miteinander verglichen, die Adsorptionstemperatur betrug 140 K, der  $\text{NH}_3$  Druck  $2 \cdot 10^{-9}$  torr. Offensichtlich fällt die Austrittsarbeit für  $\text{FeNi}_3$  (110) bei einer Adsorptionszeit zwischen 0 und 500 Sekunden schneller, oberhalb etwa 800 Sekunden dagegen langsamer ab als für Ni (110). Nach 2000 s, entsprechend einer Zugabe von 4 L  $\text{NH}_3$ , ist für beide Oberflächen ein Sättigungswert von ungefähr 1950 mV erreicht. Im Gegensatz zu Ni (110) besteht kein linearer Zusammenhang zwischen dem Abfall der Austrittsarbeit und der Adsorptionszeit im Bereich von 0 bis 1000 s.

Nach Gleichung 43 könnte dies bedeuten, daß der Haftkoeffizient  $s$  für  $\text{NH}_3$  auf  $\text{FeNi}_3$  (110) von der Bedeckung abhängt. Daneben wäre auch denkbar, daß das Dipolmoment der Adsorbatkomplexe sich während der  $\text{NH}_3$ -Adsorption ändert oder, daß sich unterschiedliche Adsorbatkomplexe mit verschiedenen Dipolmomenten bilden, so daß nicht mehr gilt:  $\Delta\phi \sim n_{\text{of}}$ . Auch bei der Wasserstoffadsorption auf  $\text{FeNi}_3$  (110) war  $\Delta\phi$

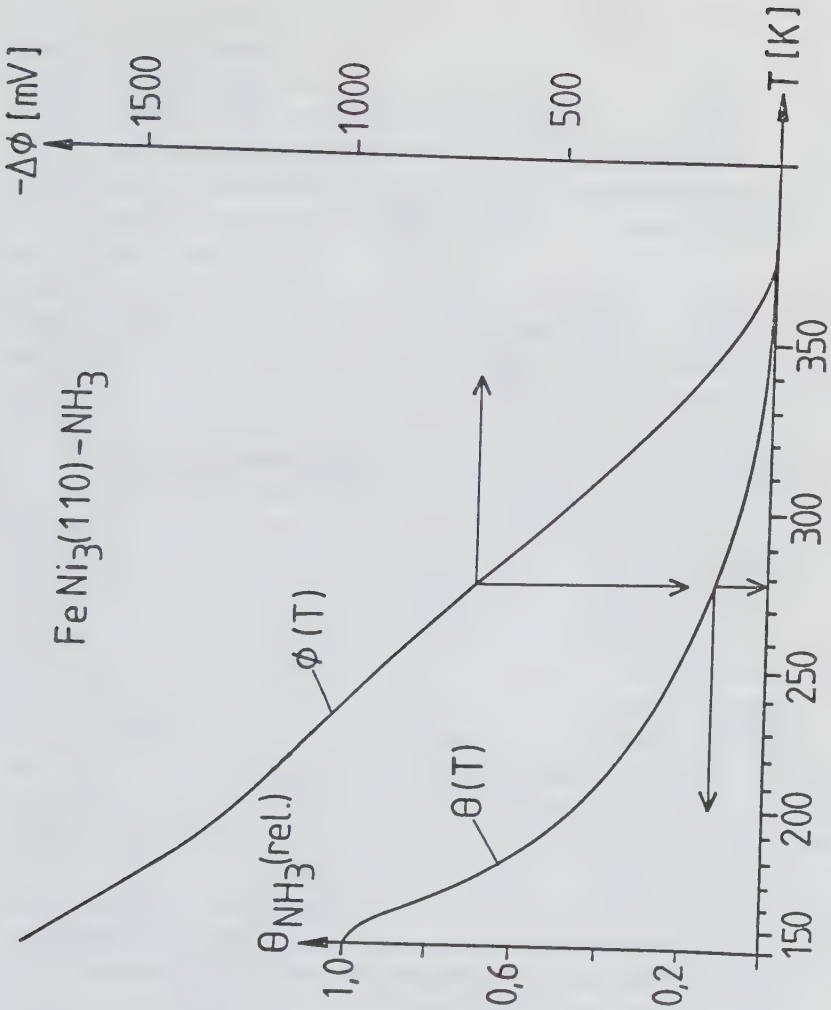


Abb. 5.18. Momentane  $\text{NH}_{3,\text{ad}}$ -Bedeckung und Änderung der Austrittsarbeit als Funktion der Temperatur bei Erwärmung einer mit 0,4 ML  $\text{NH}_{3,\text{ad}}$  belegten  $\text{FeNi}_3(110)$ -Oberfläche

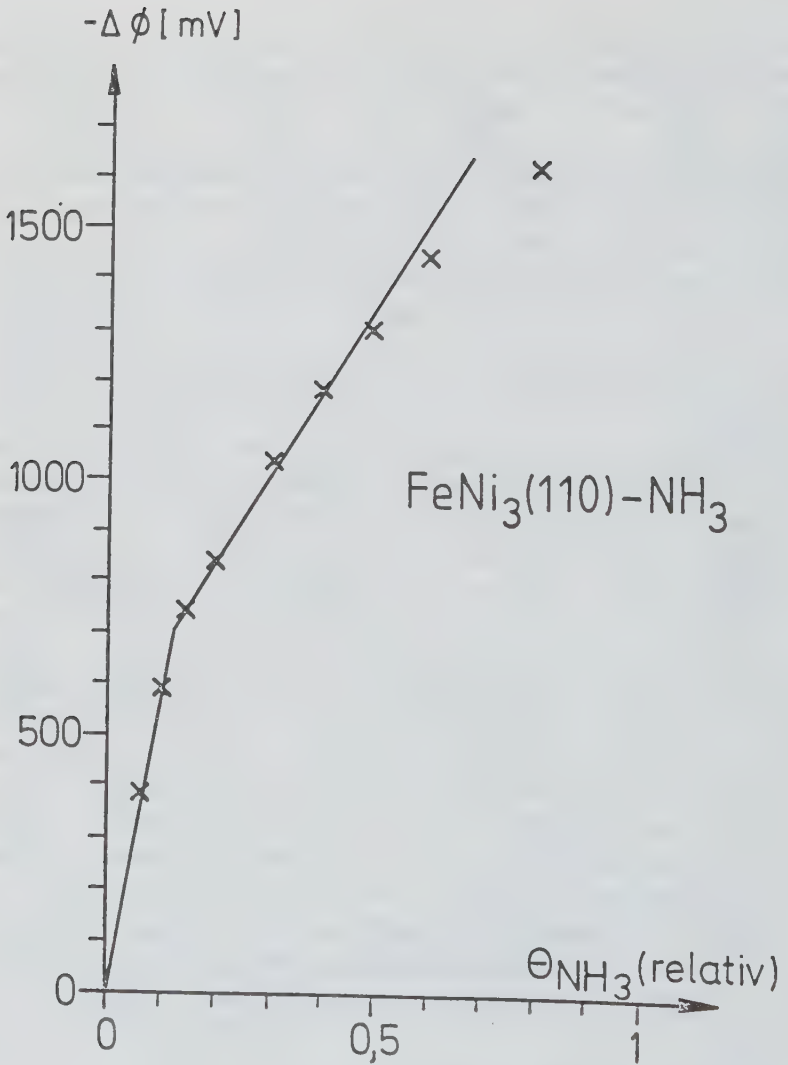


Abb. 5.19. Änderung der Austrittsarbeit als Funktion der momentanen  $\text{NH}_3$ ,ad-Bedeckung auf einer  $\text{FeNi}_3$  (110)-Oberfläche

nicht proportional zur Zahl der adsorbierten Teilchen, wohl aber bei der Desorption.

Thermische Desorptions- und Augerspektren sind zur Abschätzung der  $\text{NH}_{3,\text{ad}}$  Bedeckung auf  $\text{FeNi}_3$  (110) zu ungenau, um zu entscheiden, ob der Haftkoeffizient  $s$  bis zu einer bestimmten Bedeckung konstant ist oder nicht. Der Wert für  $s$  kann aber bis zu einer Bedeckung von 0,3 ML zwischen 0,2 und 0,3 abgeschätzt werden.

Analog wie bei Ni (110) soll auch für die  $\text{NH}_3$  Desorption von  $\text{FeNi}_3$  (110) die Gibbssche Aktivierungsenergie der Desorption in Abhängigkeit von der Bedeckung abgeschätzt werden. Dazu muß  $\Delta\phi$  und  $d\phi/dT$  aus dem Verlauf der Austrittsarbeit während der Desorption ermittelt werden, um  $G_d$  nach Gleichung 32 zu erhalten. Voraussetzung für dieses Verfahren ist, daß  $\Delta\phi \propto n_{\text{of}}$  gilt. Um zu überprüfen, ob  $\Delta\phi$  während der Desorption proportional  $n_{\text{of}}$  ist, wird die momentane Bedeckung und die Austrittsarbeit während der Desorption von einer anfangs gesättigten Oberfläche als Funktion der Temperatur dargestellt, siehe Abb. 5.18. Trägt man jetzt in Abb. 5.19.  $\Delta\phi$  gegen  $\theta_{\text{NH}_3}$  während der Desorption auf, so erkennt man, daß zumindest im Bereich von  $\theta_r = 0,2$  bis  $0,7$  linearer Zusammenhang zwischen  $\Delta\phi$  und  $n_{\text{of}}$  besteht. Unterhalb  $\theta_r = 0,2$  scheint  $\Delta\phi$  ebenfalls proportional  $n_{\text{of}}$  zu sein, wobei allerdings bei dieser Bedeckung das Dipolmoment des  $\text{NH}_{3,\text{ad}}$  Komplexes größer ist. Somit kann  $G_d$  aus  $\Delta\phi$  und  $d\phi/dT$  nach Gleichung 32 abgeschätzt werden. In Abb. 5.20. ist  $G_d$  in Abhängigkeit von der absoluten Bedeckung dargestellt. Mit Hilfe der Abb. 5.19. konnte aus  $\Delta\phi$  auf die absolute Bedeckung geschlossen werden. Die Abschätzung von  $G_d$  aus einem Desorptionssignal stimmt mit der Abschätzung aus dem Verlauf der Austrittsarbeit gut überein. Ähnlich wie auf Ni (110) nimmt  $G_d$  mit der  $\text{NH}_3$  Bedeckung ab,  $G_d \approx 11$  kcal/Mol für  $\theta = 0,4$  ML  $\text{NH}_{3,\text{ad}}$ , siehe Abb. 5.20.

Bei Ni (110) lag die isostere Adsorptionswärme,  $E_{\text{iso}}$ , von  $\text{NH}_3$  im Bereich der Gibbsschen Desorptionsenergie, wie es nach Gleichung 46 und 47 zu erwarten ist. Wegen der Reversibilität der  $\text{NH}_3$  Adsorption auf  $\text{FeNi}_3$  (110) unterhalb 295 K,

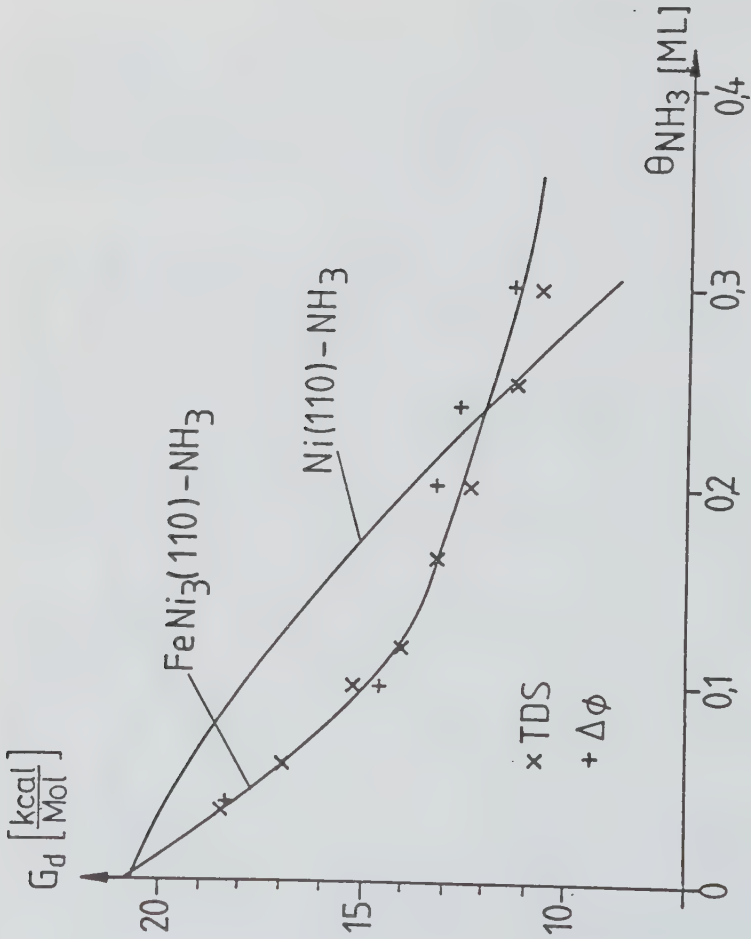


Abb. 5.20. Gibbsche Desorptionsenergie für  $\text{NH}_3$  in Abhängigkeit von der Bedeckung auf der  $\text{FeNi}_3(110)$ -Oberfläche bzw.  $\text{Ni}(110)$ -Oberfläche



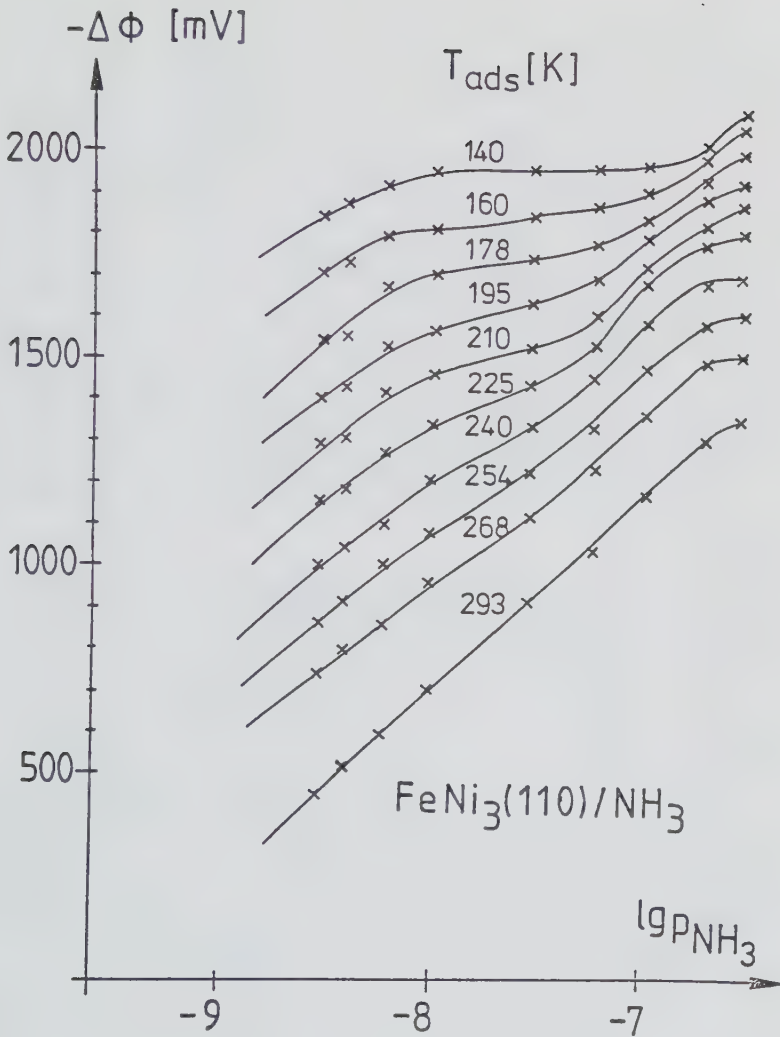


Abb. 5.21. Isothermen für  $\text{NH}_3$  auf einer  $\text{FeNi}_3(110)$ -Oberfläche

konnten die Isothermen der Abb. 5.21. durch die Messung verschiedener Isobaren konstruiert werden. Trägt man jetzt  $\lg P_{\text{NH}_3}$  gegen  $1/T$  für einen bestimmten Wert von  $\Delta\phi$  gegeneinander auf, so ergeben sich zwar Geraden, aus deren Anstiege, siehe Abb. 5.22., folgen für  $E_{\text{iso}}$  aber nur Werte zwischen 5 und 8 kcal/Mol. Das Verfahren von Clausius-Clapeyron (Gleichung 45) liefert für  $E_{\text{iso}}$  von  $\text{NH}_3$  auf  $\text{FeNi}_3$  (110) im Vergleich zu  $G_d$  viel zu kleine Werte. Vermutlich gilt bei Aufnahme der Isobaren nicht:  $\Delta\phi \sim n_{\text{of}}$ .

Es wäre denkbar, daß sich je nach  $T_{\text{ads}}$  und  $P_{\text{NH}_3}$  unterschiedliche Adsorbatkomplexe auf  $\text{FeNi}_3$  (110) bilden. Die Desorption dagegen erfolgt so schnell, daß ein vorliegender Adsorbatkomplex sich während der Desorption nicht in einen anderen umwandelt. Somit gilt bei Desorption  $\Delta\phi \sim n_{\text{of}}$ . Auch bei der Wasserstoffdesorption von  $\text{FeNi}_3$  (110) galt:  $\Delta\phi \sim n_{\text{of}}$ , bei der Adsorption dagegen war dies nicht der Fall, siehe Abb. 5.12.

Ähnliche Ergebnisse finden auch Chehab et al. (55) für CO auf CuNi. Die Abschätzung von  $E_{\text{iso}}$  liefert keine vernünftigen Werte,  $G_d$  kann aber nach Gleichung 32 mit Hilfe von  $\Delta\phi$  und  $d\phi/dT$  ermittelt werden.

Auch hier gilt also:  $\Delta\phi \sim n_{\text{of}}$  bei der Desorption von einer Legierung.

Nach Chehab et al. kann das Verfahren von Clausius-Clapeyron bei einer Legierung nicht angewandt werden, weil sich die Oberflächenzusammensetzung der Legierung während der Aufnahme der Isobaren ändert. Auch für  $\text{FeNi}_3$  (110) kann dies bei  $\text{NH}_3$  Adsorption der Grund sein.

Wie für  $\text{NH}_3$  auf Ni (110) durchlaufen die Isothermen für  $\text{NH}_3$  auf  $\text{FeNi}_3$  (110) in einem bestimmten Druckbereich ein Plateau. Unter diesen Bedingungen adsorbiert  $\text{NH}_3$  nur in einer Monoschicht. Ein erneuter Anstieg von  $\Delta\phi$  oberhalb eines bestimmten Druckes wird durch Mehrschichtenadsorption des  $\text{NH}_3$  hervorgerufen. Auf  $\text{FeNi}_3$  (110) setzt diese Mehrschichtenadsorption erst bei deutlich höheren Drücken als auf Ni (110) ein, z.B. für  $T = 210 \text{ K}$  auf Ni (110) bei  $P_{\text{NH}_3} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ torr}$ , auf  $\text{FeNi}_3$  (110) dagegen erst bei  $P_{\text{NH}_3} =$

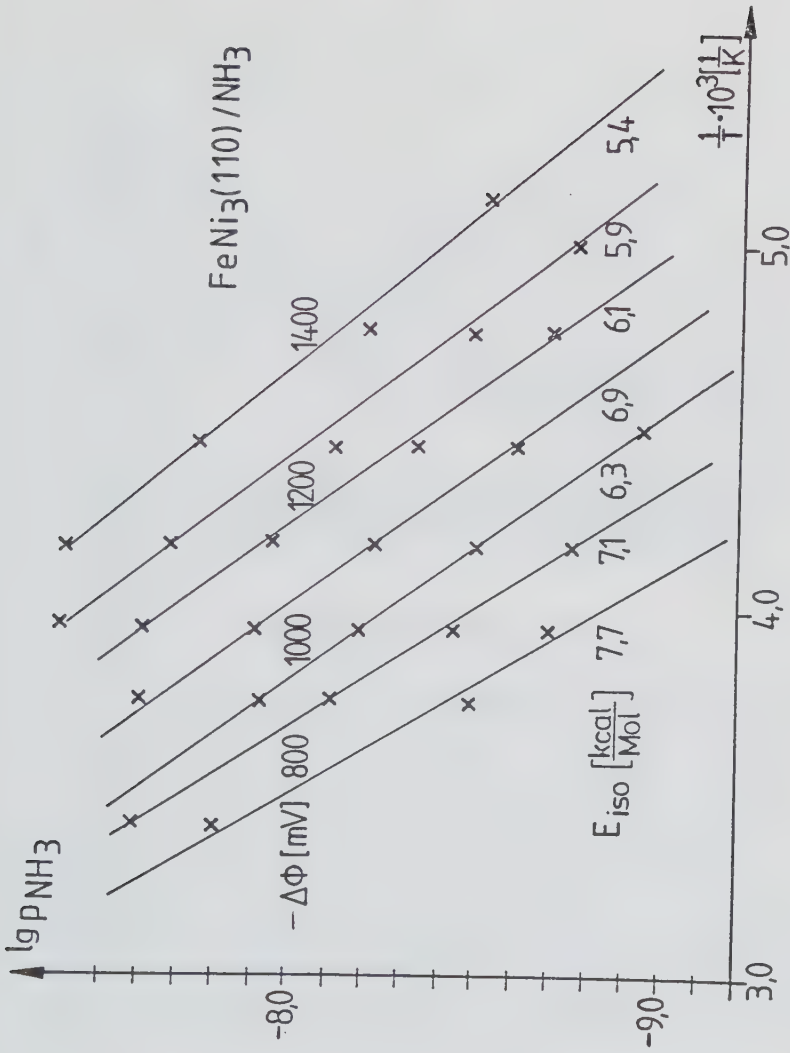


Abb. 5.22. Abschätzung von  $E_{iso}$  für NH<sub>3</sub> auf einer FeNi<sub>3</sub> (110)-Oberfläche

$5 \cdot 10^{-8}$  torr, siehe Abb. 4.7. und Abb. 5.21.

Dies läßt sich mit dem Verlauf von  $G_D$  erklären, siehe Abb. 5.20.

Bis  $\theta_{\text{NH}_3} = 0,25$  ML ist  $G_D$  von  $\text{NH}_3$  auf Ni (110) größer als auf  $\text{FeNi}_3$  (110), oberhalb  $\theta_{\text{NH}_3} = 0,25$  ML dagegen kleiner. Somit ist die Adsorption von  $\text{NH}_3$  in einer Monoschicht auf  $\text{FeNi}_3$  (110) bei hohen Bedeckungen günstiger als auf Ni (110). Wegen der stärkeren abstoßenden Wechselwirkung des  $\text{NH}_3$  auf Ni (110) als auf  $\text{FeNi}_3$  (110) ist die Mehrschichtenadsorption gegenüber der Adsorption in einer Monoschicht auf Ni (110) bei hohen Bedeckungen bevorzugt.

#### 5.4. $\text{NH}_3$ Adsorption und Zerfall auf einer $\text{FeNi}_3$ (110)- Oberfläche bei Temperaturen oberhalb 295 K

##### 5.4.1. Auger Untersuchungen

Nach  $\text{NH}_3$  Angebot bei Temperaturen oberhalb von 295 K und anschließender Registrierung eines Augerspektrums bei einer Temperatur oberhalb von 500 K traten die Augersignale des Stickstoffes auf. Erst nach Erwärmung auf 900 K ergab sich wieder das Augerspektrum der reinen Oberfläche. Somit können die beobachteten Stickstoffsignale nur von Zerfallsprodukten  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  ( $x = 0, 1, 2$ ) herrühren und nicht von  $\text{NH}_{3,\text{ad}}$ , das nach den Ergebnissen in Abschnitt 5.3. oberhalb 360 K sicher desorbiert ist. Die Bedeckung von  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  ( $x = 0, 1, 2$ ) auf der  $\text{FeNi}_3$  (110)-Oberfläche wurde aus den folgenden Verhältnissen der Augersignalhöhen bestimmt:

$$y(\text{FeNi}_3) = \frac{N_{385 \text{ eV}}}{Ni_{848 \text{ eV}}}$$

und

$$t(\text{FeNi}_3) = \frac{N_{385 \text{ eV}}}{Fe_{651 \text{ eV}}}$$

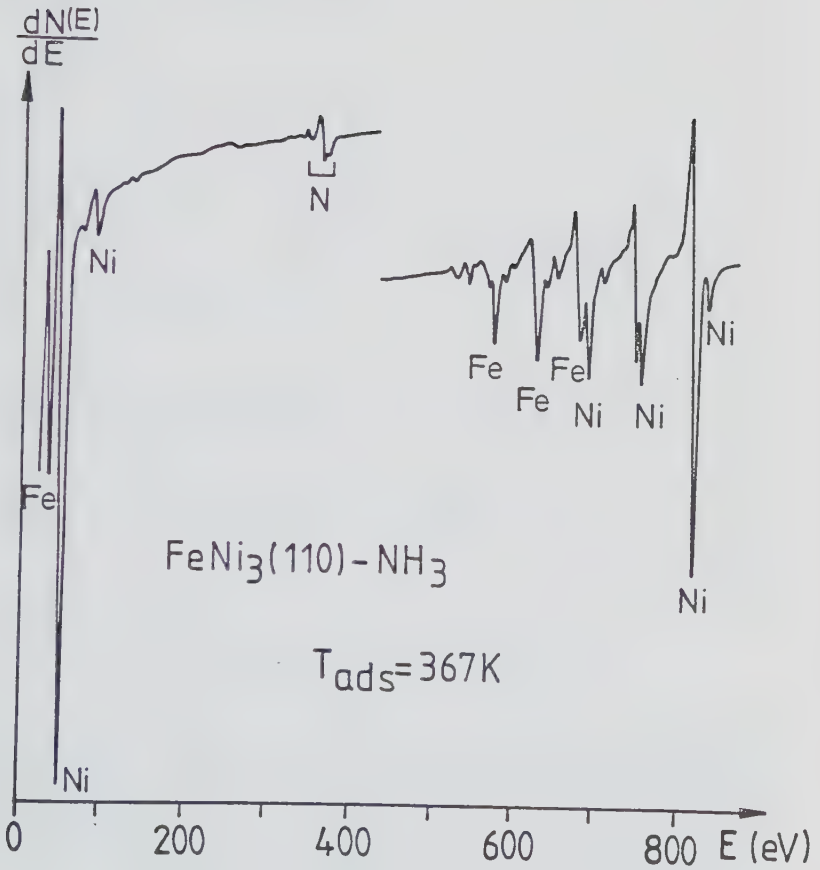


Abb. 5.23. Augerspektrum einer FeNi<sub>3</sub> (110)-Oberfläche nach Angebot von 120 L NH<sub>3</sub> bei 367 K

In Abb. 5.23. ist das Augerspektrum von  $\text{FeNi}_3$  (110) dargestellt, nachdem  $\text{NH}_3$  bei 367 K über 1200 s hinweg mit einem Druck von  $1 \cdot 10^{-7}$  torr angeboten wurde. Unter diesen Bedingungen konnte Sättigung der Oberfläche mit  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  ( $x = 0, 1, 2$ ) erreicht werden.

Da  $v$ , das Verhältnis der hochenergetischen Augersignale nach Abb. 5.23. ungefähr 3,7 ist, kann  $y$  ( $\text{FeNi}_3$ ) bzw.  $t$  ( $\text{FeNi}_3$ ) nach Gleichung 95 bzw. 96 auf die absolute Bedeckung von  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  umgerechnet werden.

Mit  $y$  ( $\text{FeNi}_3$ ) = 0,101 und  $t$  ( $\text{FeNi}_3$ ) = 0,39 beträgt demnach die Sättigungsbedeckung von  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  ( $x = 0, 1, 2$ ) auf  $\text{FeNi}_3$  (110) etwa  $0,25 \text{ ML} \pm 10 \%$ , auf Ni (110) betrug sie für  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  ungefähr  $0,26 \pm 10 \%$  ML, für  $\text{N}_{\text{ad}}$  dagegen  $0,45 \pm 10 \%$  ML.

Wie molekular adsorbiertes  $\text{NH}_3$  beeinflusst auch  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  ( $x = 2, 1, 0$ ) u, das Verhältnis der niederenergetischen Augersignale:

$u$  beträgt bei Sättigung ungefähr 2,9 gegenüber  $2,67 \pm 0,03$  bei der reinen Oberfläche,  $v$  bleibt unverändert, siehe Abschnitt 5.4.8.

#### 5.4.2. Thermische Desorptionsspektren

Die Desorptionsspektren des Wasserstoffes nach  $\text{NH}_3$  Angebot oberhalb 295 K ermöglichen eine nähere Charakterisierung der Zerfallsprodukte  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  ( $x = 0, 1, 2$ ) auf  $\text{FeNi}_3$  (110). Dazu werden sie mit Desorptionsspektren des Wasserstoffes nach  $\text{H}_2$  Adsorption auf  $\text{FeNi}_3$  (110) verglichen, siehe Abb. 5.24.

Die Desorptionsspektren a bis i in Abb. 5.24. wurden mit einer Heizrate von 5 K/s unter folgenden Bedingungen aufgenommen:

- a) Adsorption von Restgas bei 305 K
- b) Adsorption von 60 L  $\text{NH}_3$  ( $1 \cdot 10^{-7}$  torr  $\cdot$  600 s) bei 305 K

- c) Adsorption von 3 L  $H_2$  bei 160 K
- d) Adsorption von 3,5 L  $NH_3$  ( $1 \cdot 10^{-8}$  torr  $\cdot$  350 s) bei 342 K
- e) Adsorption von 10 L  $NH_3$  ( $1 \cdot 10^{-8}$  torr  $\cdot$  1000 s) bei 342 K
- f) Adsorption von 20 L  $NH_3$  ( $1 \cdot 10^{-8}$  torr  $\cdot$  2000 s) bei 342 K
- g) Adsorption von 20 L  $NH_3$  ( $2 \cdot 10^{-7}$  torr  $\cdot$  100 s) bei 367 K
- h) Adsorption von 20 L  $NH_3$  ( $5 \cdot 10^{-8}$  torr  $\cdot$  400 s) bei 367 K
- i) Adsorption von 20 L  $NH_3$  ( $1 \cdot 10^{-8}$  torr  $\cdot$  2000 s) bei 390 K

Nach Beendigung der  $NH_3$  Zugabe wurde schnell auf unter 300 K abgekühlt, damit möglichst wenig  $NH_3$  aus dem Restgas adsorbierte und zerfiel.

Der Maßstab für den Partialdruck in Spektrum c, das die Desorption von einer mit Wasserstoff gesättigten  $FeNi_3$  (110)-Oberfläche darstellt, ist um 2,67 kleiner als bei den übrigen Spektren.

Abb. 5.24. zeigt, daß nach  $NH_3$  Zugabe bei einer Adsorptionstemperatur zwischen 305 und 367 K zwei neue Desorptionenzustände des Wasserstoffes,  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$ , entstehen. Sie können durch den Zerfall von  $NH_{x,ad}$  ( $x = 2, 1$ ) erklärt werden. Die  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  Desorptionssignale des Wasserstoffes von  $FeNi_3$  (110) gleichen in Form und Lage denen, die nach  $NH_3$  Zugabe bei einer Adsorptionstemperatur zwischen 300 und 342 K von Ni (110) bei Erwärmung beobachtet wurden. Das Maximum des

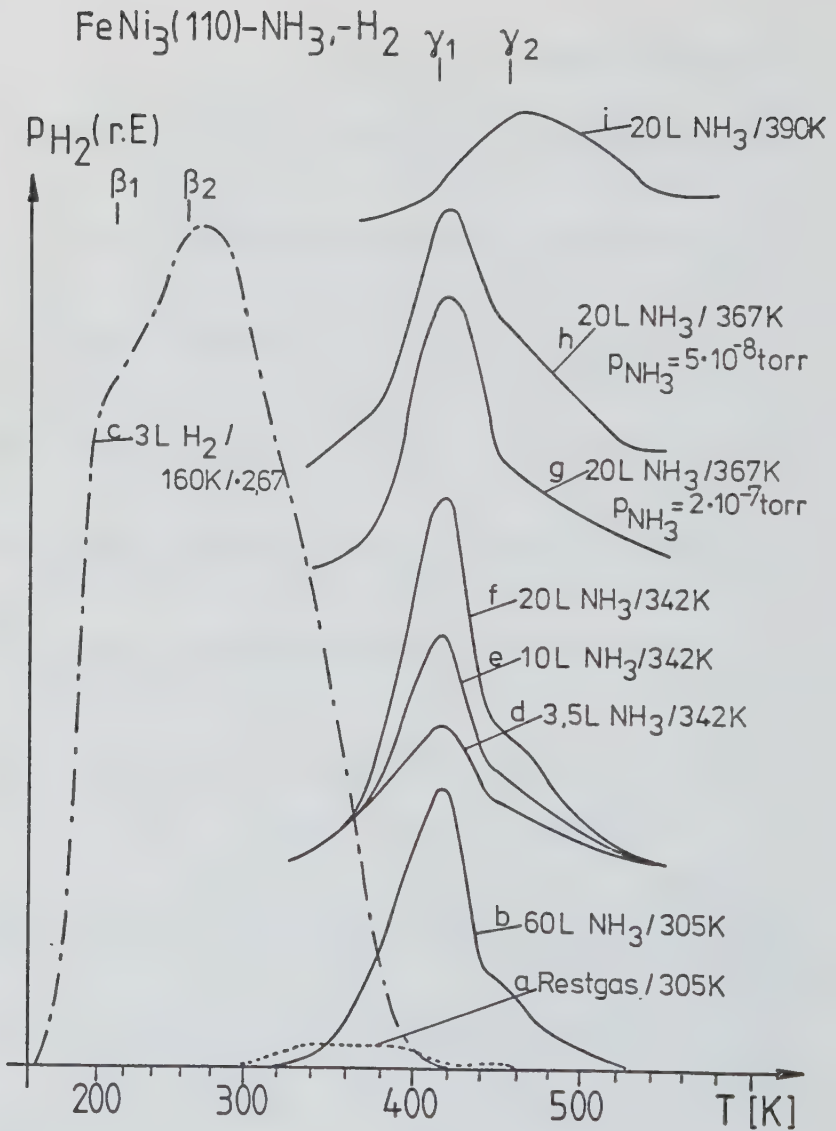


Abb. 5.24. Wasserstoffdesorption von einer  $\text{FeNi}_3(110)$ -Oberfläche nach verschiedenen Angeboten von  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2$



$\gamma_1$  Signales liegt ungefähr bei 420 K, das von  $\gamma_2$  bei ungefähr 465 K.

Die Desorption des Wasserstoffes aus dem  $\gamma_2$  Zustand auf  $\text{FeNi}_3$  (110) ist wie auf Ni (110) bei 540 K beendet. Wie auf Ni (110) ist auch auf  $\text{FeNi}_3$  (110) die Desorptionsrate des Wasserstoffes aus dem  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  Zustand oberhalb 342 K nur durch die Geschwindigkeit des betreffenden  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  ( $x = 1, 2$ ) Zerfalles bestimmt und nicht durch die Rekombination von atomar adsorbierten Wasserstoffes, siehe Abschnitt 4.2.

Das Verhältnis der gesamten Wasserstoffmenge aus dem  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  Zustand zur Stickstoffmenge, die nach der Wasserstoffdesorption auf der Oberfläche verbleibt, nimmt mit der Erhöhung der Adsorptionstemperatur des  $\text{NH}_3$  deutlich ab.

Lag die Adsorptionstemperatur während des  $\text{NH}_3$  Angebots bei 367 K, dann ist das Verhältnis des  $\gamma_1$  Signales zum  $\gamma_2$  Signale sicher kleiner als nach einer Adsorptionstemperatur von 342 K. Bei 367 K zerfällt nämlich bereits während der Adsorption ein Teil des gebildeten Produkts  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  (1, 2), so daß bei Erwärmung nicht mehr aller Wasserstoff aus dem 1. Zerfallsschritt erfaßt werden kann. Je länger die Adsorptionszeit für  $\text{NH}_3$  bei 367 K ist, desto geringer ist dementsprechend die Wasserstoffmenge aus  $\gamma_1$  im Vergleich zur verbleibenden Stickstoffmenge auf der Oberfläche, siehe Abb. 5.24. g und h. Der 2. Zerfallsschritt, der das  $\gamma_2$  Signal liefert, scheint dagegen bei 367 K noch nicht merklich abzufließen. Dies geht aus dem Vergleich zwischen f und g in Abb. 5.24. hervor. Jeweils etwa gleiche Mengen an Wasserstoff aus dem  $\gamma_2$  Zustand und an Stickstoff auf der Oberfläche ( $\approx 0,07 \text{ ML N}_{\text{ad}}$ ) nach Aufnahme der Spektren weisen darauf hin, daß während der Adsorption bei 367 K ebenso wie bei 342 K der 2. Zerfallsschritt noch nicht einsetzt.

Nach  $\text{NH}_3$  Zugabe bei einer Adsorptionstemperatur zwischen 390 und 440 K und anschließendem Abkühlen auf 300 K kann bei nachfolgender Erwärmung kein  $\gamma_1$  Signal, sondern nur noch ein  $\gamma_2$  Signal beobachtet werden, siehe Abb. 5.24. i. Der erste Zerfallsschritt des noch unbekannten Produktes  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$

( $x = 1, 2$ ) läuft also bereits während der  $\text{NH}_3$  Zugabe vollständig ab. Auch der 2. Zerfallsschritt setzt bei 390 K bereits ein. So ist die verbleibende Stickstoffmenge nach Aufnahme von 1 fast doppelt so groß wie in f und g, die Wasserstoffmenge aus dem  $\gamma_2$  Zustand dagegen sicher nicht.

Oberhalb 460 K kann nach  $\text{NH}_3$  Zugabe auch keine Wasserstoffdesorption mehr aus dem  $\gamma_2$  Zustand beobachtet werden. Nach Desorption des Wasserstoffes aus dem  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  Zustand liegt nur noch  $\text{N}_{\text{ad}}$  vor, der oberhalb 720 K von  $\text{FeNi}_3$  (110) desorbiert, siehe Abb. 5.34a. und b.

Die Ergebnisse der Auger- und der thermischen Desorptionsspektren für den  $\text{NH}_3$  Zerfall auf  $\text{FeNi}_3$  (110) zu  $\text{N}_{\text{ad}}$  unterscheiden sich kaum von denen, die für den  $\text{NH}_3$  Zerfall auf Ni (110) in Abschnitt 4.4.1. und 4.4.2. beschrieben wurden. Vor allem fällt die Ähnlichkeit zwischen dem  $\gamma_1$  bzw.  $\gamma_2$  Signal von Ni (110) und  $\text{FeNi}_3$  (110) auf.

Somit kann, das gleiche Reaktionsschema für den  $\text{NH}_3$  Zerfall auf  $\text{FeNi}_3$  (110) wie auf Ni (110) vermutet werden, siehe Gleichung 50.

Eine Abschätzung des stöchiometrischen Verhältnisses der Wasserstoffmenge aus dem  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  Zustand zur verbleibenden Stickstoffmenge auf der Oberfläche schließt das Reaktionsschema von Gleichung 50 für den  $\text{NH}_3$  Zerfall auf  $\text{FeNi}_3$  (110) nicht aus, wie die geschätzten Stickstoff- und Wasserstoffmengen aus  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  zeigen.

|    | $\text{H}_{\text{ad}}$ (ML) ( $\gamma_1 + \gamma_2$ )                    | $\text{N}_{\text{ad}}$ (ML) |
|----|--------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| b) | 0,056                                                                    | / 0,027                     |
| c) | $(2,67) \cdot c \hat{=} 1 \text{ ML } \text{H}_{\text{ad}}$ (Normierung) |                             |
| d) | 0,032                                                                    | / 0,017                     |
| e) | 0,050                                                                    | / 0,045                     |

|    | $H_{ad} \text{ (ML) } (\gamma_1 + \gamma_2)$ | $N_{ad} \text{ (ML)}$ |
|----|----------------------------------------------|-----------------------|
| f) | 0,075                                        | / 0,07                |
| g) | 0,050                                        | / 0,07                |
| h) | 0,055                                        | / 0,12                |
| i) | 0,025                                        | / 0,13                |

Wegen nicht konstanter Pumpgeschwindigkeit für Wasserstoff im UHV System nach  $NH_3$  Zugabe, sowie wegen der Unsicherheit der absoluten Bedeckung einer mit Wasserstoff gesättigten  $FeNi_3$  (110) Oberfläche ist aber die Abschätzung der Wasserstoffmenge aus  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  nicht sehr zuverlässig. Nach  $NH_3$  Zugaben bis zu einer Adsorptionstemperatur von 342 K liegt das Verhältnis der Wasserstoff zur Stickstoffmenge zwischen 1,1 und 2,1,  $NH_{2,ad}$  wäre demnach als Folgeprodukt des  $NH_3$  Zerfalles zu vertreten. Das Verhältnis der Wasserstoffmenge aus  $\gamma_1$  zu der aus  $\gamma_2$  ist bis zu  $T_{ads} = 342$  K größer als 1.  $NH_{2,ad}$  auf  $FeNi_3$  (110) zerfällt möglicherweise demnach wie auf Ni (110) einerseits direkt zu  $N_{ad}$ , andererseits aber Überwiegend zu  $NH_{ad}$ . Beide Zerfallsreaktionen liefern das  $\gamma_1$  Signal des Wasserstoffs. Das  $\gamma_2$  Signal entsteht aus dem  $NH_{ad}$  Zerfall.

#### 5.4.3. Änderung der Austrittsarbeit

In Abb. 5.25. kann die Änderung der Austrittsarbeit bei Erwärmung der Probe ( $\beta = 5$  K/s) nach folgenden Adsorptionsbedingungen verglichen werden:

- a) 15 L  $NH_3$  bei 270 K
- b) 20 L ( $1 \cdot 10^{-7} \cdot 200$  s) bei 342 K
- c) 20 L ( $2 \cdot 10^{-8} \cdot 1000$  s) bei 342 K
- d) 50 L ( $5 \cdot 10^{-8} \cdot 1000$  s) bei 342 K.

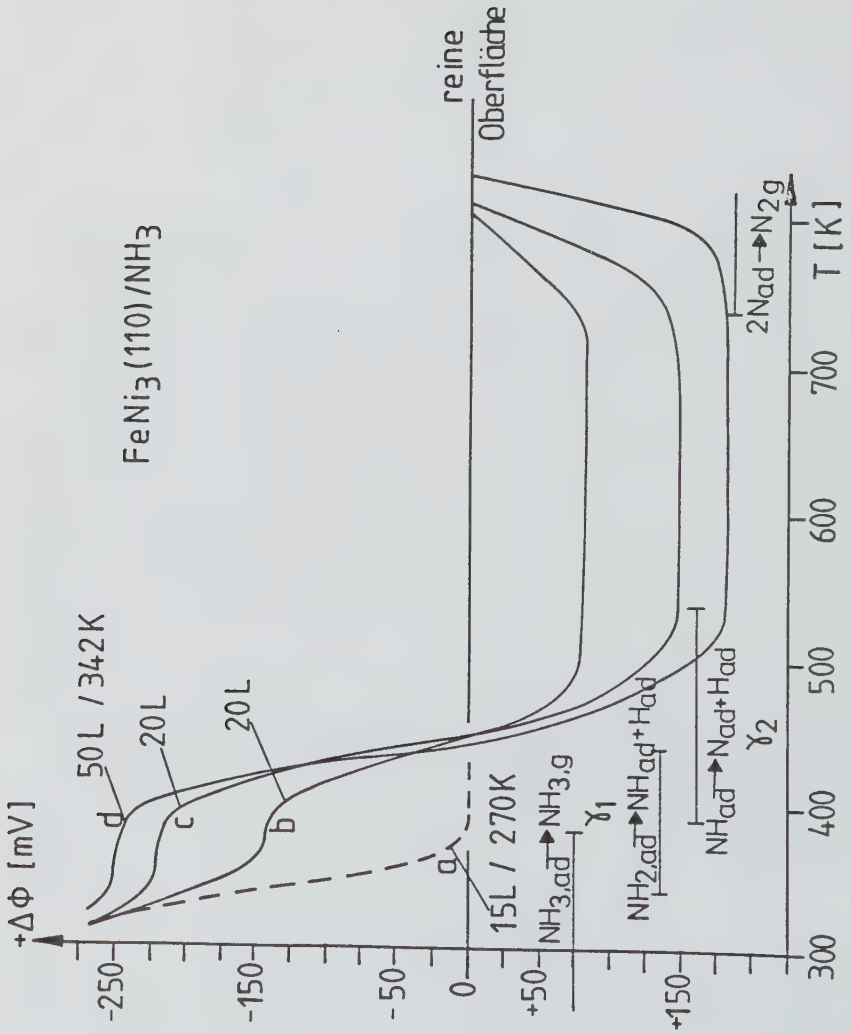


Abb. 5.25. Der Verlauf der Austrittsarbeit als Funktion der Temperatur nach  $\text{NH}_3$  Angebot bei verschiedenen Temperaturen

Nach Adsorption von  $\text{NH}_3$  bei ungefähr 270 K nimmt die Austrittsarbeit bei Erwärmung zu und erreicht bei ungefähr  $T = 380$  K den Wert der reinen Oberfläche, siehe Abb. 5.25.a. Erfolgte die  $\text{NH}_3$  Zugabe bei 342 K, so erhöht sich bei anschließender Erwärmung bis 400 K die Austrittsarbeit kaum, siehe Abb. 5.25.b-d.

Dies bedeutet, daß der Verlauf der Austrittsarbeit der Kurven b, c und d nicht wie von Kurve a durch die Desorption von  $\text{NH}_3$  bestimmt ist, sondern durch ein Folgeprodukt des  $\text{NH}_3$  Zerfalles, das bei 342 K entstand und unterhalb  $T = 380$  K die Austrittsarbeit bis zu 250 mV erniedrigt. Nach den Ergebnissen in Abschnitt 5.4.2. handelt es sich vermutlich um  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$ .

Wie das  $\gamma_1$  Signal der thermischen Desorptionsspektren in Abb. 5.24. zeigt, zerfällt bei Erwärmung bis 400 K etwa 20 % des  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$ . Da sich aber bis 400 K die Austrittsarbeit in b, c und d kaum erhöht, erniedrigen offensichtlich auch die adsorbierten Folgeprodukte,  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  ( $x = 0, 1$ ), des  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  Zerfalles die Austrittsarbeit. Oberhalb 540 K, wenn sicher nur  $\text{N}_{\text{ad}}$  vorliegt, ist die Austrittsarbeit erhöht. Dies weist darauf hin, daß  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  bei Erwärmung bis 400 K fast ausschließlich zu einem Produkt zerfällt, das wie  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  im Gegensatz zu  $\text{N}_{\text{ad}}$  die Austrittsarbeit erniedrigt.

Der steile Anstieg der Austrittsarbeit zwischen 390 und 540 K kann offensichtlich mit dem  $\gamma_2$  Signal der Wasserstoffdesorption verknüpft werden, das wahrscheinlich durch den Zerfall von  $\text{NH}_{\text{ad}}$  entsteht.

Die Elektronenemission der Heizdrähte oberhalb 700 K beeinflusste die Messung der Austrittsarbeit. Trotzdem kann das Absinken der Austrittsarbeit oberhalb 760 K für b, c und d der einsetzenden Stickstoffdesorption zugeschrieben werden. Der Verlauf der Austrittsarbeit in Abb. 5.25.b, c und d kann somit unter folgenden Annahmen gedeutet werden:

1.  $\text{NH}_3$  zerfällt auf  $\text{FeNi}_3$  (110) nach demselben Reaktionsschema wie auf  $\text{Ni}$  (110), siehe Gleichung 50.

2.  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  auf  $\text{FeNi}_3$  (110) erniedrigt  $\phi$ , ebenso  $\text{NH}_{\text{ad}}$ , nur  $\text{N}_{\text{ad}}$  erhöht  $\phi$ .

Nach Klauber et al. (73) bildet auf Ni (110)  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  eine Donorbindung über sein freies Elektronenpaar mit einem Nickelatom aus, das in der unteren Schicht der Oberfläche liegt.  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  sollte demnach auf Ni (110) ein Dipolmoment in derselben Richtung wie  $\text{NH}_{3,\text{ad}}$  besitzen. Wegen der unterschiedlichen Lage und der Möglichkeit einer Rückbindung zwischen Ni und  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  sollte es aber kleiner als das von  $\text{NH}_{3,\text{ad}}$  sein.  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  ist demnach als Grund für die Erniedrigung der Austrittsarbeit von  $\text{FeNi}_3$  (110) nach  $\text{NH}_3$  Zugabe bei 342 K durchaus vorstellbar. In Abhängigkeit von der Bedeckung, die für b, c und d aus dem reaktiven Haftkoeffizienten, siehe Abb. 5.30. abgeschätzt wurde, fiel  $\mu$  für  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  mit der Bedeckung von 0,9 ( $\theta \approx 0,04$  ML) auf 0,4 (D) ( $\theta \approx 0,2$  ML) ab.

Da  $\phi$  kaum absinkt, wenn nach dem angenommenen Zerfallschema  $\text{NH}_{\text{ad}}$  entsteht, sollte auch für  $\text{NH}_{\text{ad}}$   $\mu$  zwischen 0,4 und 0,9 (D) liegen. Ein Vergleich mit  $\text{NH}_{\text{ad}}$  auf Fe (110) zeigt, daß diese Werte für einen  $\text{NH}_{\text{ad}}$  Adsorbatkomplex vernünftig wären. Nach Weiß (103) erniedrigt  $\text{NH}_{\text{ad}}$  auf Fe (110) nämlich ebenfalls  $\phi$ , wobei  $\mu$  ungefähr 1 (D) beträgt.

$\text{N}_{\text{ad}}$  führt auf  $\text{FeNi}_3$  (110) wie auf Ni (110) (48) zu einer Erhöhung von  $\phi$ .  $\mu$  sinkt mit steigender Bedeckung ab, bei  $\theta_{\text{N}_{\text{ad}}} \approx 0,05$  ML beträgt  $\mu \approx 0,45$  (D) bei  $\theta_{\text{N}_{\text{ad}}} \approx 0,25$  ML ist  $\mu \approx 0,24$  D.

Der Verlauf von  $\phi$  nach Zugabe von  $\text{NH}_3$  auf  $\text{FeNi}_3$  (110) und anschließender Erwärmung spricht in Übereinstimmung mit den thermischen Desorptions- und den Augerspektren dafür, daß  $\text{NH}_3$  auf  $\text{FeNi}_3$  (110) wie auf Ni (110) nach dem Reaktionsschema der Gleichung 50 zerfällt.

Auch für Ni (110) wäre nach entsprechenden  $\text{NH}_3$  Zugaben ein ähnlicher Verlauf für  $\phi$  wie in Abb. 5.25. zu erwarten. Die Rekonstruktion der Ni (110)-Oberfläche, die wegen Adsorption von Wasserstoff oberhalb 300 K auftritt, führt aber vermut-

lich zu den beobachteten Unterschieden zwischen  $\phi$  von Ni (110) und FeNi<sub>3</sub> (110) nach NH<sub>3</sub> Zugabe oberhalb 300 K und anschließendem Erwärmen. Auf FeNi<sub>3</sub> (110) erhöht adsorbierter Wasserstoff, der aus dem Restgas und dem NH<sub>3</sub> Zerfall entsteht, die Austrittsarbeit kaum. Selbst bei Wasserstoffadsorption bei  $T = 340$  K und  $P_{H_2} = 1 \cdot 10^{-7}$  torr stieg  $\phi$  von FeNi<sub>3</sub> (110) nur um 20 mV an.  $\phi$  von Ni (110) nahm dagegen unter denselben Bedingungen um mehr als 300 mV zu.

#### 5.4.4. Leed Untersuchungen

Die Leed Beobachtungen für die NH<sub>3</sub> Adsorption und für die Folgeprodukte des NH<sub>3</sub> Zerfalles sind für Ni (110) und FeNi<sub>3</sub> (110) gleich. Nur oberhalb 410 K kann eine  $p(2 \times 3)$  Überstruktur beobachtet werden, wenn die Bedeckung von NH<sub>x,ad</sub> ( $x = 0, 1, 2$ ) größer als 0,07 ML war. Nach Erwärmung auf 520 K wurden die Reflexe der  $p(2 \times 3)$  Struktur, die nur mit N<sub>ad</sub> verknüpft sein kann, schärfer.

Mit wachsender NH<sub>x,ad</sub> ( $x = 3, 2, 1, 0$ ) Bedeckung konnte eine leichte Nickelanreicherung auf der FeNi<sub>3</sub> (110) Oberfläche festgestellt werden, die von der  $p(2 \times 3)$  Struktur des Stickstoffes kaum beeinflusst wurde.

Bei der Sauerstoffadsorption auf FeNi<sub>3</sub> (110) trat dagegen bei einer Bedeckung von  $\theta \approx 0,18$  ML O<sub>ad</sub> und nach Erwärmung zwischen 300 und 500 K eine  $(3 \times 1)$  Struktur auf, die mit einem Maximum der Nickelanreicherung verknüpft ist. Für  $\theta = 0,7$  ML O<sub>ad</sub> beobachtete man nach Erwärmung komplizierte Strukturen im Leedbild, die von einer Eisenanreicherung begleitet sind und vermutlich durch gebildetes Eisenoxid hervorgerufen werden.

Für Sauerstoff liegen auf FeNi<sub>3</sub> (110) offensichtlich energetisch unterschiedliche Adsorptionsplätze vor, wodurch die Anreicherung einer Atomsorte gefördert wird. Die Adsorbatstrukturen bilden sich vermutlich auf größeren Inseln von Ni oder Fe aus, wodurch Überstrukturen im Leedbild beobachtet werden.



Im Gegensatz zu Sauerstoff ruft Schwefel (143) auf  $\text{FeNi}_3$  (110) keine Anreicherung einer Atomsorte hervor. Die p (2 x 3) Struktur des Schwefels deutet demnach daraufhin, daß energetisch gleichwertige Adsorptionsplätze für Schwefel auf der ungeordneten  $\text{FeNi}_3$  (110)-Oberfläche vorliegen.

Auch für Stickstoff auf  $\text{FeNi}_3$  (110) sollten die Adsorptionsplätze bei einer bestimmten Bedeckung energetisch gleich sein, da die p (2 x 3) Adsorbatstruktur nur von einer geringfügigen Nickelanreicherung begleitet wird. Auch erfolgt die Desorption des Stickstoffes nur aus einem Zustand, was einen einzigen Adsorptionszustand für  $\text{N}_{\text{ad}}$  auf  $\text{FeNi}_3$  (110) wahrscheinlich erscheinen läßt.

Weitere Überstrukturen irgendwelcher anderen Adsorbate auf Eisennickellegierungen sind nicht bekannt. Sowohl für  $\text{H}_{\text{ad}}$  als auch für  $\text{CO}_{\text{ad}}$  auf  $\text{FeNi}_3$  (110) trat keine Anreicherung von Nickel oder Eisen auf. Energetisch leicht verschiedene Adsorptionsplätze könnten hier Ursache für die fehlende Ausbildung einer geordneten Adsorbatstruktur auf der ungeordneten  $\text{FeNi}_3$  (110)-Oberfläche sein.

#### 5.4.5. Reaktionsschema des $\text{NH}_3$ Zerfalls und Abschätzung der Geschwindigkeitskonstanten

Obwohl kein Versuch des direkten Nachweises für  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  und  $\text{NH}_{\text{ad}}$  auf  $\text{FeNi}_3$  (110) mittels HREELS wie auf Ni (110) bekannt ist, kann trotzdem das gleiche Reaktionsschema für den Zerfall von  $\text{NH}_3$  auf  $\text{FeNi}_3$  (110) wie auf Ni (110) angenommen werden. Unterstützt wird dieses Schema, siehe Gleichung 50, für den  $\text{NH}_3$  Zerfall auf  $\text{FeNi}_3$  (110) vor allem durch folgende Beobachtungen:

1. Fast identische Wasserstoffdesorption von  $\text{FeNi}_3$  (110) wie von Ni (110) nach  $\text{NH}_3$  Zugabe oberhalb 300 K.



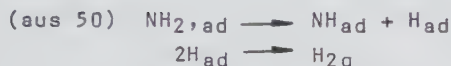
2. Der Verlauf von  $\Delta\phi$  bei Erwärmung, siehe Abb. 5.25., kann durch die Oberflächenspezies  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$ ,  $\text{NH}_{\text{ad}}$  und  $\text{N}_{\text{ad}}$  erklärt werden.

Das Reaktionsschema nach Klauber et al. (73) siehe Gleichung 48 und 49, kann nicht nur wie bei Ni (110) durch die thermischen Desorptionsspektren des Wasserstoffs, sondern auch durch den Verlauf von  $\phi$  ausgeschlossen werden.

Nach Klauber et al. sollte das  $\gamma_1$  Signal des Wasserstoffes durch den Zerfall



entstehen, und nicht durch



Da das  $\gamma_1$  Signal aber nur mit einem geringen Anstieg von  $\phi$  verknüpft ist, erscheint der Zerfall von  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  nach Gleichung 50 wahrscheinlicher, da bei einem Zerfall nach 48  $\phi$  deutlich zunehmen müßte.  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  erniedrigt nämlich  $\phi$ ,  $\text{N}_{\text{ad}}$  erhöht sie dagegen.

Die Abschätzung von  $k_2$  bzw.  $k_1$ , der Geschwindigkeitskonstante für den Zerfall von  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  bzw.  $\text{NH}_{\text{ad}}$  auf  $\text{FeNi}_3$  (110) erfolgt nach Gleichung 54, Abschnitt 4.4.6., mit Hilfe des  $\gamma_1$  (für  $k_2$ ) bzw.  $\gamma_2$  (für  $k_1$ ) Desorptionssignales des Wasserstoffes. Die Geschwindigkeitskonstanten für den Zerfall von  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  bzw.  $\text{NH}_{\text{ad}}$  auf  $\text{FeNi}_3$  (110) und Ni (110) sollten etwa gleich groß sein.

Für die Auswertung der  $\gamma_1$  Desorptionssignale nach der Methode in (47) wurden die Spektren der Abb. 5.26. verwendet.  $\text{FeNi}_3$  (110) wurde nach den  $\text{NH}_3$  Zugaben vor der Aufnahme dieser Spektren nicht abgekühlt, damit kein Wasserstoff aus dem Restgas adsorbierte, vgl. Abb. 4.19. Aus der Auftra-

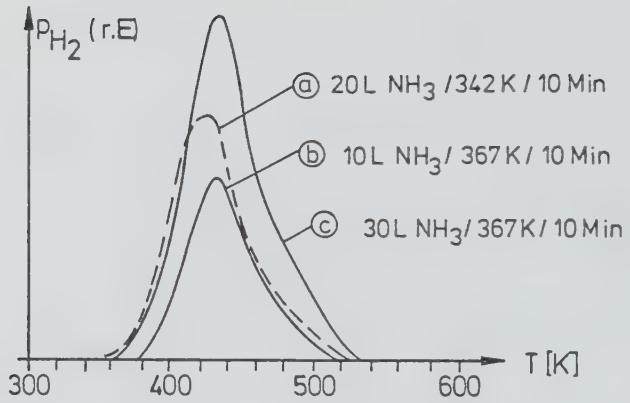


Abb. 5.26. Wasserstoffdesorption von einer  $FeNi_3(110)$ -Oberfläche nach  $NH_3$  Angebot bei 342 bzw. 367 K

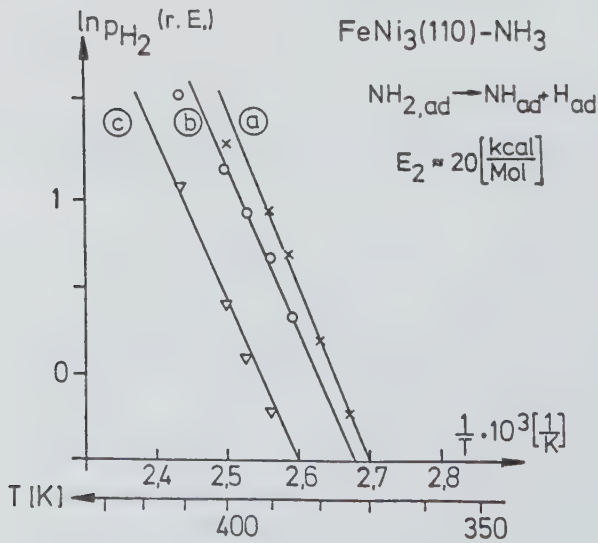


Abb. 5.27. Abschätzung der Aktivierungsenergie  $E_2$  des  $NH_{2,ad}$  Zerfalles

gung von  $\ln p_{\text{H}_2}$  gegen  $1/T$ , beide Größen aus dem Anfangsteil der einzelnen Desorptionssignale ermittelt, kann  $E_2$  zu ungefähr  $20 \pm 2$  [kcal/Mol] abgeschätzt werden, siehe Abb. 5.27. Der Frequenzfaktor  $\nu_2$  bestimmt sich aus Gleichung 20 zu ungefähr  $8 \cdot 10^9$  1/s, wenn 1. Ordnung für den  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  Zerfall angenommen wird und  $T_m$  bei ungefähr 420 K liegt.

Wie bei Ni (110) erfolgte die Abschätzung von  $E_1$  und  $\nu_1$ , der Größen die  $k_1$  bestimmen ( $\text{NH}_{\text{ad}} \xrightarrow{k_1} \text{N}_{\text{ad}} + \text{H}_{\text{ad}}$ ), auf Grund einer Analyse der Halbwertsbreiten der  $\gamma_2$  Signale nach der Methode in (48). Wiederum erhält man für  $E_1$  nur dann vernünftige Werte, wenn angenommen wird, daß der  $\text{NH}_{\text{ad}}$  Zerfall nach 2. Ordnung verläuft.  $E_1$  muß nämlich größer als  $E_2$  und (bei 2. Ordnung)  $\nu_1 \cdot \theta_{\text{NH}_{\text{ad}}}$  größer als  $\nu_2$  sein, da  $\text{NH}_{\text{ad}}$  bis zu einer bestimmten Temperatur aus dem  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  Zerfall isoliert werden kann. Aus den  $\gamma_2$  Signalen, die in Abb. 5.28. dargestellt sind, kann  $E_1$  zu ungefähr 22 kcal/Mol und  $\nu_1$  zu ungefähr  $1 \cdot 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/A.s abgeschätzt werden. Diese Werte sind hinsichtlich  $E_2$  und  $\nu_2$  vernünftig. Für einen Zerfall von  $\text{NH}_{\text{ad}}$  nach 2. Ordnung spricht auch die Verschiebung der Desorptionsmaxima der  $\gamma_2$  Signale zu niedrigeren Temperaturen mit wachsender  $\text{NH}_{\text{ad}}$  Bedeckung, wie sie z.B. in Abb. 5.28. zu sehen ist.

Für FeNi<sub>3</sub> (110) ist die Auflösung der  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  Desorptionssignale etwas besser als für Ni (110). Dies liegt vor allem daran, daß geringere  $\text{NH}_3$  Zugaben auf FeNi<sub>3</sub> (110) nötig sind, um gleiche  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  bzw.  $\text{NH}_{\text{ad}}$  Konzentrationen wie auf Ni (110) zu erhalten. Die Folge ist ein besserer Restgasdruck bei der Wasserstoffdesorption, der zu einer besseren Auflösung führt, so daß die Verschiebung der Desorptionsmaxima der  $\gamma_2$  Signale zu erkennen ist.

Die Geschwindigkeitskonstante  $k_3$ , ( $\text{NH}_{3,\text{ad}} \xrightarrow{k_3} \text{NH}_{2,\text{ad}} + \text{H}_{\text{ad}}$ ) kann aus der Bildungsrate von der gesamten Menge der Zerfallsprodukte,  $dN_A/dt$  ermittelt werden, wenn  $k_a$ ,  $k_d$  und  $s$  (Haftkoeffizient von  $\text{NH}_3$  auf FeNi<sub>3</sub> (110)) bekannt sind. Da auch auf FeNi<sub>3</sub> (110) erst ein Zerfall von  $\text{NH}_3$  oberhalb Adsorptionstemperaturen von etwa 295 K beobachtet wurde und

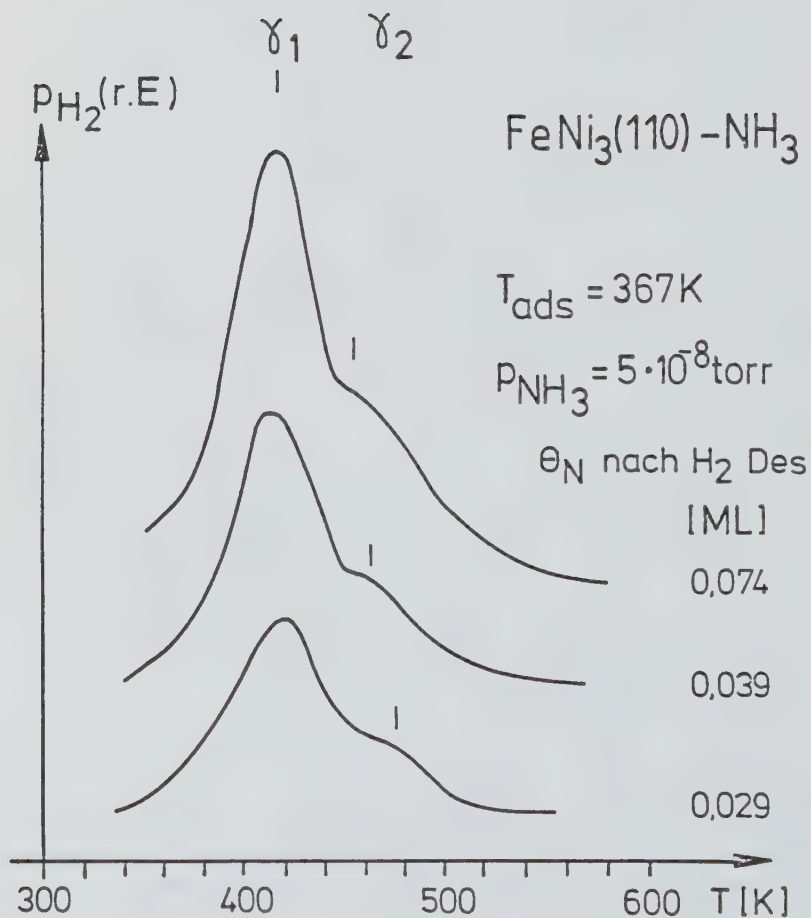


Abb. 5.28. Verschiebung der  $\gamma_2$  Desorptionsmaxima mit wachsender  $NH_{ad}$  Bedeckung auf  $FeNi_3(110)$

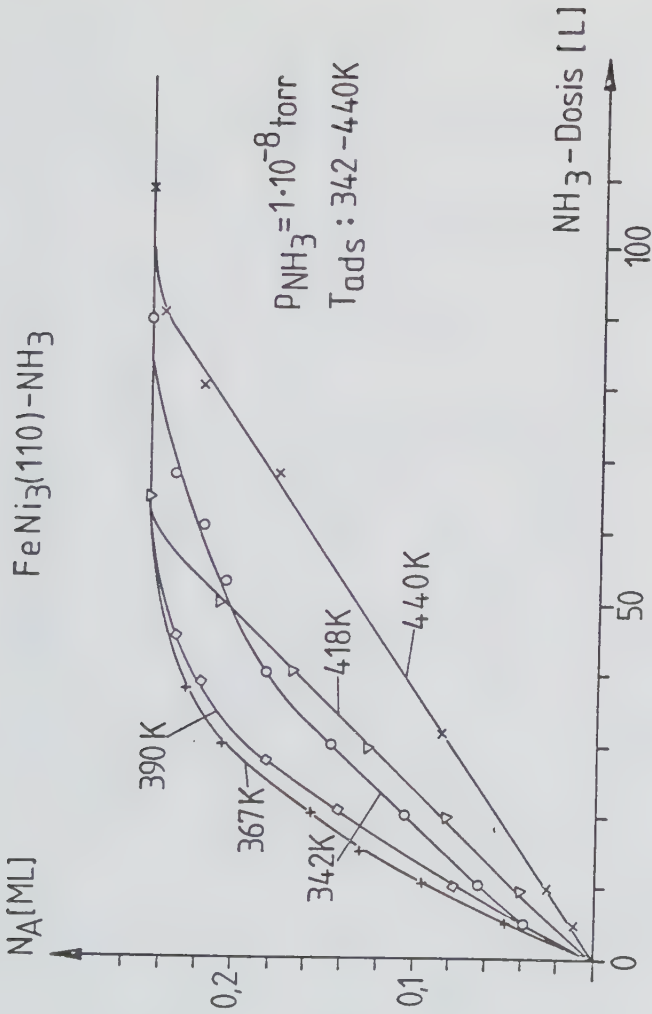


Abb. 5.29. Gesamtmenge der Zerfallsprodukte  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  ( $x = 0, 1, 2$ ) ( $\hat{=}$   $N_A$ ) auf einer  $\text{FeNi}_3(110)$ -Oberfläche nach  $\text{NH}_3$  Angebot bei verschiedenen Adsorptionstemperaturen und einem  $\text{NH}_3$  Druck von  $1 \cdot 10^{-8}$  torr

nicht bei Erwärmung einer mit  $\text{NH}_3$  belegten Oberfläche, kann wie für  $\text{NH}_3$  auf  $\text{Ni}$  (110) angenommen werden, daß  $k_d \gg k_3$  gilt. Weiterhin ist  $s$  für  $\text{NH}_3$  wie auf  $\text{Ni}$  (110) konstant, wenn sich bei  $\text{NH}_3$  Zugabe eine konstante Stationärbedeckung von  $\text{NH}_3$  auf  $\text{FeNi}_3$  (110) ausbildete. Eine Abhängigkeit von  $k_d$  und  $k_3$  von der Menge der Zerfallsprodukte konnte bis fast zur Sättigung nicht beobachtet werden.

Somit gelten auch für den Zerfall von  $\text{NH}_3$  auf  $\text{FeNi}_3$  (110) die Gleichungen 62 bis 66, siehe Abschnitt 4.4.6., die  $dN_A/dt$  bzw.  $r$  in Abhängigkeit von  $k_3$ ,  $k_d$ ,  $k_a$  und  $s$  darstellen.

In Abb. 5.29. ist die Gesamtmenge der Zerfallsprodukte,  $N_A$ , gegen die  $\text{NH}_3$  Dosis aufgetragen. Für diese Darstellung wurden verschiedene Adsorptionstemperaturen und ein konstanter  $\text{NH}_3$  Druck von  $1 \cdot 10^{-8}$  torr gewählt. Der lineare Anstieg der Kurven für  $T \geq 390$  K über einen weiten Bereich hinweg, kann durch einen konstanten reaktiven Haftkoeffizienten erklärt werden, siehe Gleichung 63. Ein konstanter Wert für  $r$  deutet darauf hin, daß in diesem Bereich  $k_3$  und  $k_d$  unabhängig von der Art und der Menge der Zerfallsprodukte,  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  ( $x = 0, 1$ ) sind. Für Temperaturen unterhalb von 390 K ändert sich der Anstieg  $dN_A/dt$  während der  $\text{NH}_3$  Zugabe,  $k_3$  und  $k_d$  werden möglicherweise von der Art und Menge der Oberflächenspezies  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  ( $x = 1, 2$ ) beeinflusst.

Aus dem Anstieg dieser Kurven im Bereich zwischen 10 und 20 L, sowie aus Messungen des reaktiven Haftkoeffizienten nach  $\text{NH}_3$  Zugaben von 15 und 30 L läßt sich der reaktive Haftkoeffizient  $r$  in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene  $\text{NH}_3$  Drücke,  $p = 1 \cdot 10^{-8}$ ,  $p = 5 \cdot 10^{-8}$  und  $p = 1 \cdot 10^{-7}$  torr darstellen, siehe Abb. 5.30. Es fällt auf, daß das Maximum von  $r$  für  $\text{NH}_3$  auf  $\text{FeNi}_3$  (110) doppelt so groß wie auf  $\text{Ni}$  (110) ist.

Der Verlauf von  $r$  kann wie für  $\text{NH}_3$  auf  $\text{Ni}$  (110) durch Gleichung 66:

$$r = \frac{k_3}{k_d} \cdot s$$

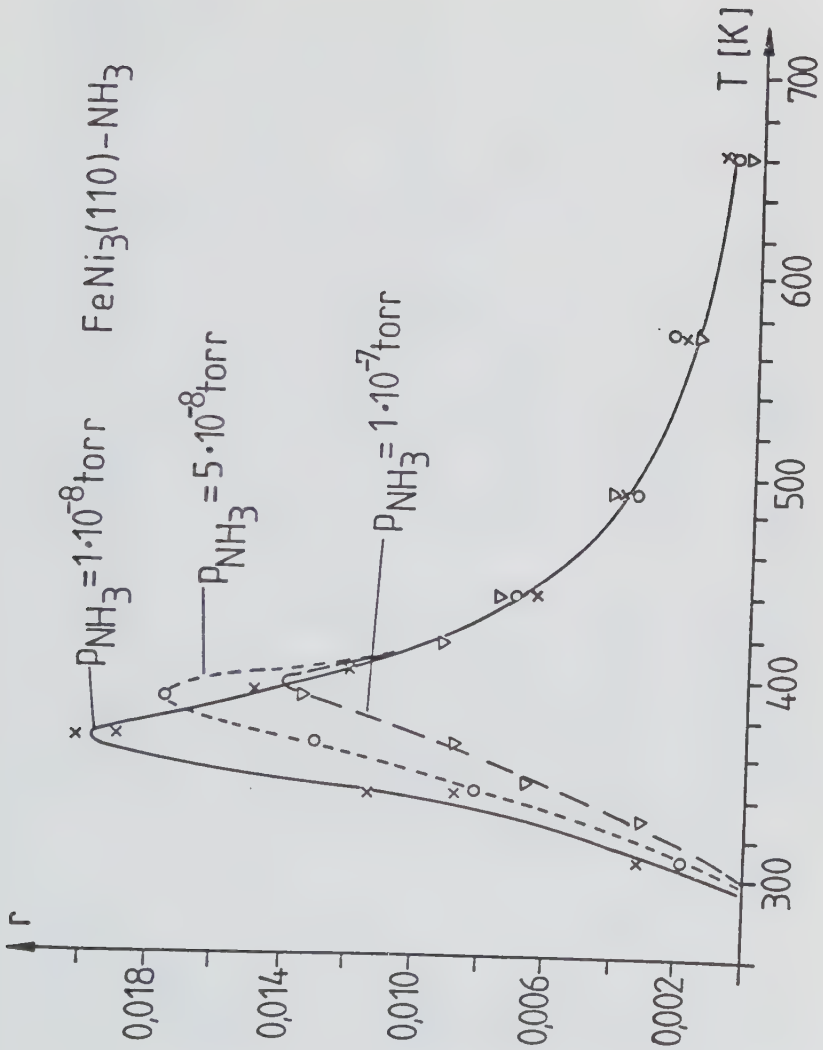


Abb. 5.30. Der reaktive Haftkoeffizient  $r$  als Funktion der Temperatur bei verschiedenen  $\text{NH}_3$  Drücken

verstanden werden, wenn die Abhängigkeit der Desorptionskonstanten  $k_d$  von der Stationärbedeckung des  $\text{NH}_3$  berücksichtigt wird. Um  $k_d$  bzw.  $E_d$  unter den verschiedenen Adsorptionsbedingungen abschätzen zu können, sind in Abb. 5.31. die Isobaren für  $p = 1 \cdot 10^{-8}$ ,  $5 \cdot 10^{-8}$  und  $1 \cdot 10^{-7}$  torr dargestellt. Daneben ist die Gibbssche Desorptionsenergie,  $G_d \approx E_d$ , des  $\text{NH}_{3,\text{ad}}$  auf  $\text{FeNi}_3$  (110) in Abhängigkeit von  $\Delta\phi$  eingetragen.  $\Delta\phi$  kann als ungefähres Maß für die Stationärbedeckung des  $\text{NH}_{3,\text{ad}}$  verwendet werden, wobei sicherlich nicht exakt für alle Bedeckungen gilt:  $\Delta\phi \sim n_{\text{of}}$ , siehe Abschnitt 5.3.3. Aus der Verlängerung der Isobaren, die im Temperaturbereich von 150 bis 280 K gemessen wurden, kann ungefähr auf die Stationärbedeckung des  $\text{NH}_{3,\text{ad}}$  oberhalb einer Adsorptionstemperatur von 280 K geschlossen werden. Für ein bestimmtes  $\theta_{\text{NH}_3}$  kann aus derselben Abbildung  $G_d \approx E_d$  abgelesen werden, das zusammen mit  $T$  und  $v_d$   $k_d$  bestimmt.

Oberhalb 380 K ist die Stationärbedeckung für  $p_{\text{NH}_3} = 1 \cdot 10^{-8}$  torr so klein, daß  $E_d$  konstant ist und ungefähr 20 kcal/Mol beträgt, siehe Abb. 5.31.

$E_3$  die Aktivierungsenergie für den  $\text{NH}_{3,\text{ad}}$  Zerfall ist sicher kleiner als  $E_2$  ( $\approx 20$  kcal/Mol), die Aktivierungsenergie für den  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  Zerfall, da die Möglichkeit besteht  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  nach dem Zerfall von  $\text{NH}_{3,\text{ad}}$  zu isolieren.  $E_d$  ist oberhalb 380 K also sicher größer als  $E_3$ . Aus Gleichung 66

$$66. \quad r = \frac{k_3}{k_d} \cdot s$$

oder der daraus abgeleiteten Temperaturabhängigkeit von  $r$



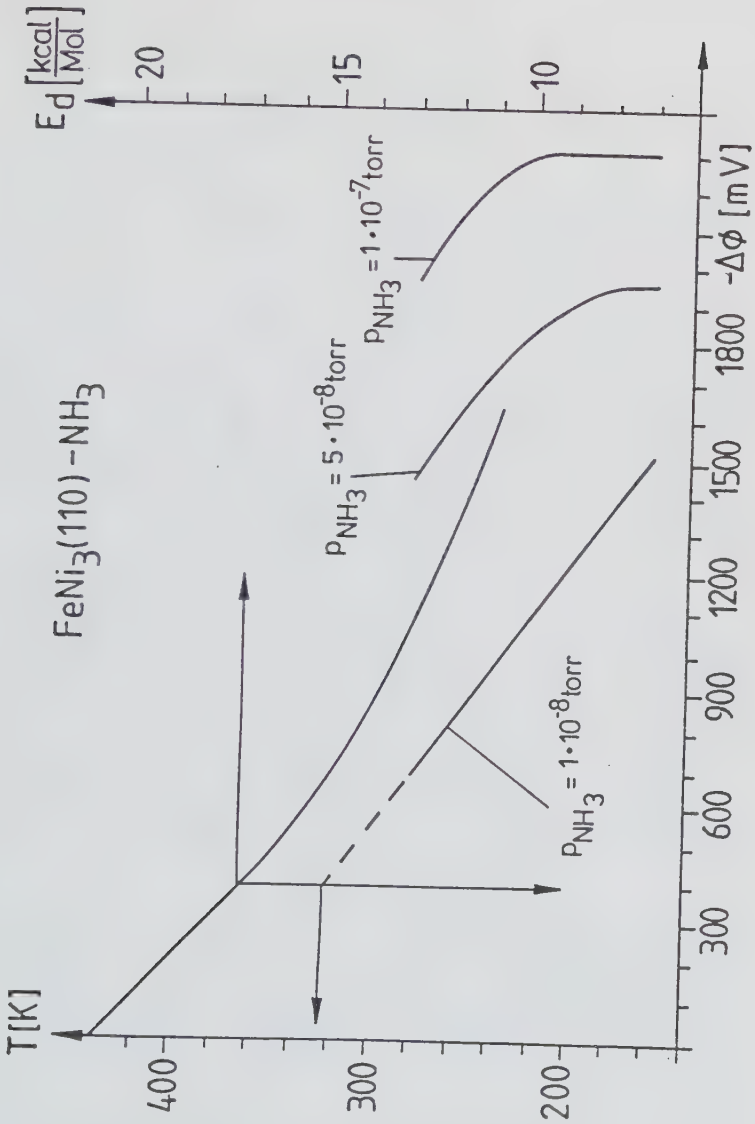


Abb. 5.31. Abschätzung von  $E_d$  für  $\text{NH}_3$  auf einer  $\text{FeNi}_3(110)$ -Oberfläche unter verschiedenen Adsorptionsbedingungen

$$74. \quad r = \frac{v_3}{v_d} \cdot s \exp \left[ (E_d - E_3) \frac{1}{RT} \right]$$

ist zu erwarten, daß  $r$  wegen

$$E_d > E_3 \text{ und } E_d = \text{const.}$$

oberhalb etwa 380 K für  $P_{\text{NH}_3} = 1 \cdot 10^{-8}$  torr mit der Temperatur sicher abnimmt.

Tatsächlich kann diese Abnahme für  $r$  etwa oberhalb 370 K beobachtet werden, siehe Abb. 5.30.

Unterhalb 370 K dagegen ist bei dem gleichen  $\text{NH}_3$  Druck eine Zunahme von  $r$  mit der Temperatur zu erkennen.

Auch die Zunahme von  $r$  kann aus Abb. 5.31. abgeleitet werden. Unterhalb 370 K nimmt  $\theta_{\text{NH}_3}$  mit sinkender Temperatur zu und  $G_d \approx E_d$  dementsprechend ab. So beträgt  $E_d$  nur noch 15 kcal/Mol, wenn  $\text{NH}_3$  bei 290 K mit  $p = 1 \cdot 10^{-8}$  torr zugegeben wird. Offensichtlich ist jetzt  $E_d < E_3$ , so daß  $r$  unter diesen Bedingungen mit der Temperatur anwächst. Auch wenn  $E_d > E_3$  ist, kann  $r$  noch anwachsen, solange  $E_d$  nicht konstant ist. Eine geringe Zunahme von  $s$ , die nicht ganz auszuschließen ist, würde den Verlauf von  $r$  kaum beeinflussen.

Nach den Isobaren zu urteilen, erhöht sich die Stationärbedeckung des  $\text{NH}_3$  im Temperaturbereich von 280 bis 380 K mit dem  $\text{NH}_3$  Druck deutlich. Dies bedeutet, daß bei konstanter Temperatur  $E_d$  ( $k_d$ ) wegen der Zunahme von  $\theta_{\text{NH}_3}$  bei Anstieg des  $\text{NH}_3$  Druckes abnimmt (zunimmt) und deswegen auch  $r$  absinken sollte.

Wie erwartet fällt in Abb. 5.30. der beobachtete Haftkoeffizient  $r$  im Temperaturbereich von 295 bis 390 K mit wachsendem  $\text{NH}_3$  Druck ab. Ausführlich wurde diese Abnahme von  $r$  bei einer Adsorptionstemperatur von 367 K untersucht. In Abb. 5.32. ist für  $T_{\text{ads}} = 367$  K und verschiedenen  $\text{NH}_3$  Drücken die Gesamtmenge  $N_A$  der Zerfallsprodukte gegen die  $\text{NH}_3$  Dosis

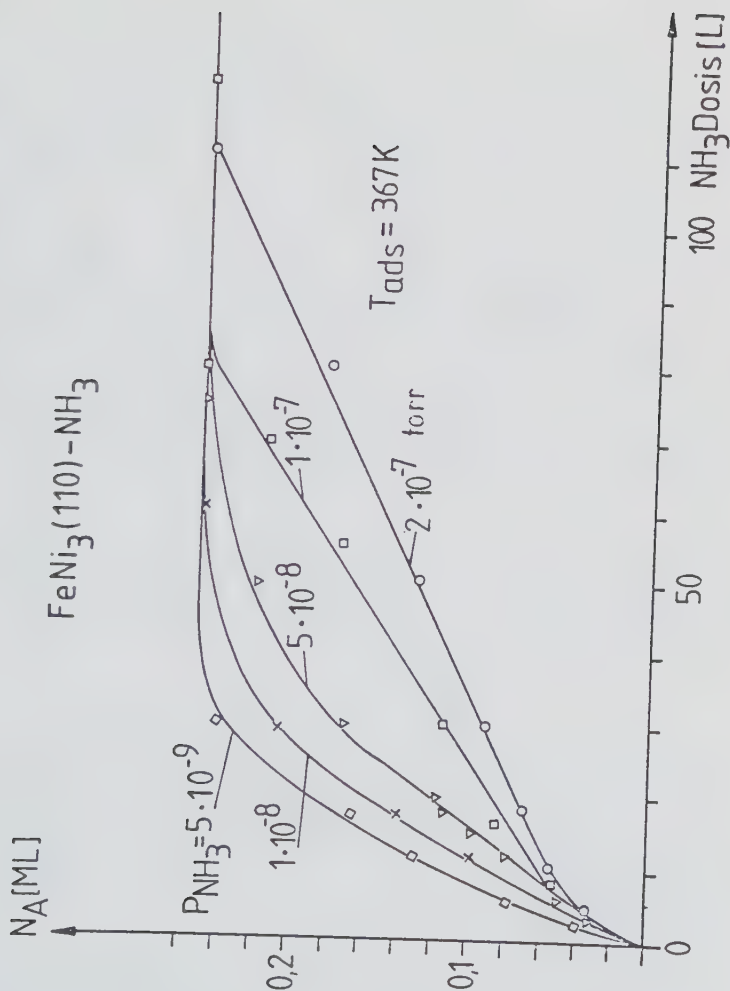


Abb. 5.32. Gesamtmenge der Zerfallsprodukte  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  ( $x = 0, 1, 2$ ) ( $\hat{=} N_A$ ) auf einer  $\text{FeNi}_3(110)$ -Oberfläche nach  $\text{NH}_3$  Angebot bei verschiedenen  $\text{NH}_3$ -Drücken und einer Temperatur von 367 K

aufgetragen. Je größer  $P_{NH_3}$  ist, desto flacher verläuft nun der Anstieg der Kurven, ( $d N_A/d \text{ Dosis}$ ), was die Abnahme von  $r$  wegen der steigenden Stationärbedeckung von  $NH_3$  beweist. Oberhalb 410 K ist  $\theta_{NH_3}$  bei allen Drücken so klein, daß  $E_d$  ungefähr 20 kcal/Mol ist. Der  $NH_3$  Druck während der  $NH_3$  Zugabe beeinflusst  $r$  somit oberhalb 410 K nicht mehr, siehe Abb. 5.30.

$r$  für  $NH_3$  auf Ni (110) zeigte im Temperaturbereich von 360 bis 380 K nicht die erwartete Abnahme, die wegen der Zunahme von  $\theta_{NH_3}$  bei Druckanstieg eintreffen sollte, siehe z.B. Abb. 4.22. Als Erklärung dafür wurde die Rekonstruktion der Ni (110)-Oberfläche durch adsorbierten Wasserstoff angegeben, wodurch  $r$  offensichtlich deutlich kleiner als auf  $FeNi_3$  (110) wird. Für  $FeNi_3$  (110) fehlt dagegen jedes Anzeichen einer Rekonstruktion der Oberfläche.

$k_3$ , die Geschwindigkeitskonstante für den  $NH_3$  Zerfall auf  $FeNi_3$  (110) kann wie für Ni (110) in Abschnitt 4.4.6. nach Gleichung 69 konstruiert werden:

$$69. \quad \ln k_3 = \ln k_d + \ln r/s.$$

Dazu wurden nur Werte von  $r$  oberhalb 380 K und  $P_{NH_3} = 1 \cdot 10^{-8}$  torr aus Abb. 5.30. verwendet.  $s$  wurde zu 0,25 angesetzt, siehe Abschnitt 5.3.3. Für die logarithmische Auftragung von  $k_d$  gegen  $1/T$ , siehe Abb. 5.33., wird  $E_d$  zu 20 kcal/Mol angenommen, ein Wert wie er für kleine Stationärbedeckung abgeschätzt wurde.

Aus dem Anstieg der Geraden für  $k_3$ , die nach Gleichung 69 ermittelt wurde, folgt für  $E_3$  ungefähr  $16 \pm 1$  [kcal/Mol]. Der Wert von  $E_3$  ist unabhängig davon, welche Werte für  $v_d$  und  $s$  gewählt wurden.

Trägt man aber  $k_2$  in Abb. 5.33. ein, das aus dem  $\gamma_1$  Desorptionssignal des Wasserstoffes abgeschätzt wurde, dann ist  $v_3$  durch folgende Bedingung festgelegt:

$$k_3 = k_2 \text{ bei } T \approx 380 \text{ K.}$$

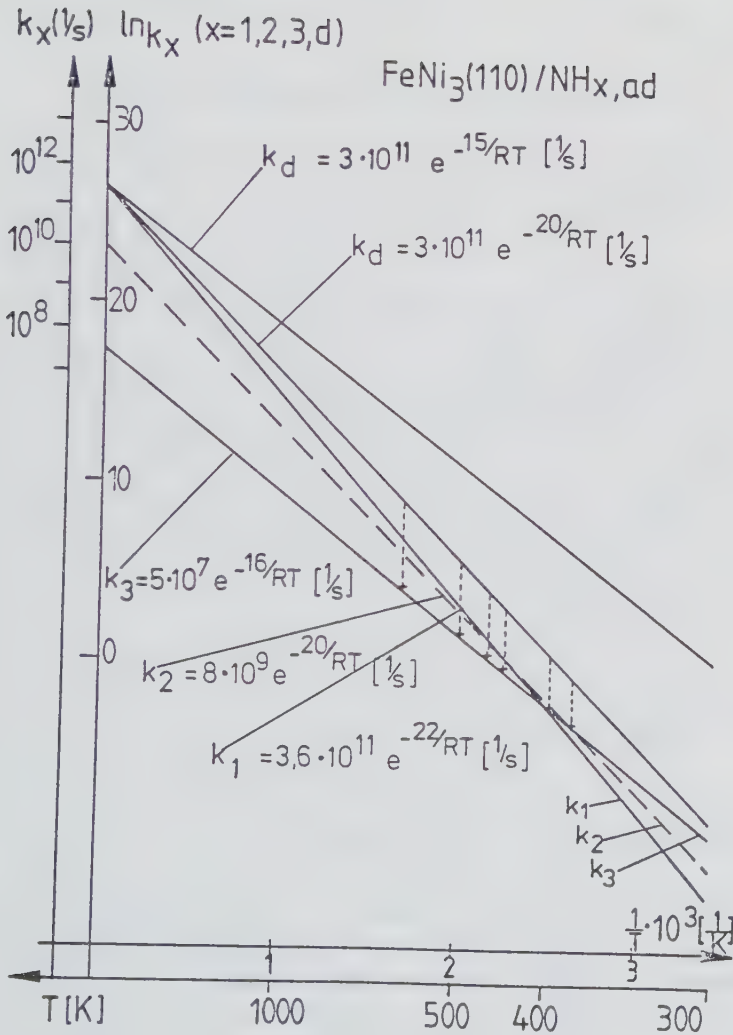


Abb. 5.33. Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten

Dies ist gerade die Adsorptionstemperatur bei der nach  $\text{NH}_3$  Zugabe auf  $\text{FeNi}_3$  (110) kein  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  mehr isoliert werden konnte, genauso wie auf  $\text{Ni}$  (110) siehe Abschnitt 4.4.6. gilt deswegen

$$\begin{array}{ll} \text{für } T \lesssim 380 \text{ K} & k_2 < k_3 \\ \text{für } T \gtrsim 380 \text{ K} & k_2 > k_3. \end{array}$$

Für  $v_3$  ergibt sich aus der Annahme,  $k_3 \approx k_2$  bei 380 K, ein Wert von ungefähr  $5 \cdot 10^7$  (1/s).

$k_3 = 5 \cdot 10^7 \exp(-16/RT)$  (1/s) in Gleichung 69 eingesetzt liefert für  $v_d$  einen Wert von ungefähr  $3 \cdot 10^{11}$  (1/s).

Weiterhin ist in Abb. 5.33. auch  $k_1$  eingetragen, wobei  $E_1$  zu 22 kcal/Mol und  $v_1 \cdot \theta_{\text{NH}_{\text{ad}}}$  zu  $3,6 \cdot 10^{11}$  (1/s) angenommen wurden, in Übereinstimmung mit der Abschätzung aus den  $\gamma_2$  Desorptionssignalen. Da oberhalb einer Adsorptionstemperatur von ungefähr 460 K nach  $\text{NH}_3$  Zugabe kein  $\text{NH}_{\text{ad}}$  mehr isoliert werden konnte, gilt:

$$\begin{array}{ll} \text{für } T \lesssim 460 \text{ K} & k_1 < k_2 \\ \text{für } T \gtrsim 460 \text{ K} & k_1 > k_2. \end{array}$$

Mit obigen Werten von  $k_1$  sind diese Bedingungen erfüllt.

Daneben ist in Abb. 5.33. auch  $k_d$  mit  $E_d = 15$  kcal/Mol eingetragen. Etwa diese Größe besitzt  $E_d$ , wenn  $\text{NH}_3$  mit einem Druck von  $1 \cdot 10^{-8}$  torr bei 290 K zugegeben wird.  $r$  das aus Abb. 5.33. nach Gleichung 69 bestimmt werden kann, liegt unter diesen Adsorptionsbedingungen bei  $5 \cdot 10^{-6}$ , womit verständlich ist, warum kein  $\text{NH}_3$  Zerfall unterhalb 290 K beobachtet wurde.

#### 5.4.6. Stickstoffdesorption von einer FeNi<sub>3</sub> (110)-Oberfläche

##### 5.4.6.1. Die Form und Lage der Desorptionsspektren

Als Endprodukt des NH<sub>3</sub> Zerfalles auf FeNi<sub>3</sub> (110) liegt oberhalb 540 K nur noch atomar adsorbierter Stickstoff vor, wie sich aus Auger- und thermischen Desorptionsspektren, siehe Abschnitt 5.4.2. zeigte.

In Abb. 5.34.a bzw. b ist eine Serie von Stickstoffdesorptionsspektren dargestellt, die nach NH<sub>3</sub> Zugaben bei 367 bzw. 440 K mit einer Heizrate von 5 K/s aufgenommen wurden. Die Form und Lage der Desorptionssignale hängt von der adsorbierten Stickstoffmenge vor Desorptionsbeginn ab, nicht aber von der Adsorptionstemperatur oder vom NH<sub>3</sub> Druck während der Zugabe, siehe Abb. 5.34.a und b. Es fällt auf, daß bei der Stickstoffdesorption von FeNi<sub>3</sub> (110) wie von Ni (110) auch nur ein Desorptionssignal entsteht. Trotz zweier Atomsorten, Fe und Ni, liegen offenbar keine energetisch deutlich verschiedene Desorptionzzustände für N<sub>ad</sub> vor. Größere Bereiche von Eisen und Nickelinseln, wie sie sich wahrscheinlich nach Sauerstoffadsorption auf Eisennickelliegierungen bildeten (152, 153), bestehen offensichtlich während der Stickstoffdesorption nicht.

Es wurde eine konstante Sättigungsbedeckung von etwa 0,25 ML NH<sub>x,ad</sub> (x = 0, 1, 2) auf FeNi<sub>3</sub> (110) beobachtet, unabhängig von der Adsorptionstemperatur und der Oberflächenspezies. Auf Ni (110) betrug für NH<sub>2,ad</sub> die Sättigungsbedeckung etwa 0,26 ML, für NH<sub>x,ad</sub> dagegen (x = 0, 1) 0,45 ML.

Mehrständiges Tempern vor der NH<sub>3</sub> Zugabe unterhalb oder oberhalb von T<sub>c</sub>, siehe Abb. 5.1., beeinflusste die Stickstoffdesorption ebenso wenig wie, im Gegensatz zu Ni (110) die Reinigungsmethode der Oberfläche.

Abb. 5.34.a und b zeigen, daß sich die Maxima der Desorptionssignale zunächst mit wachsender Anfangsbedeckung von

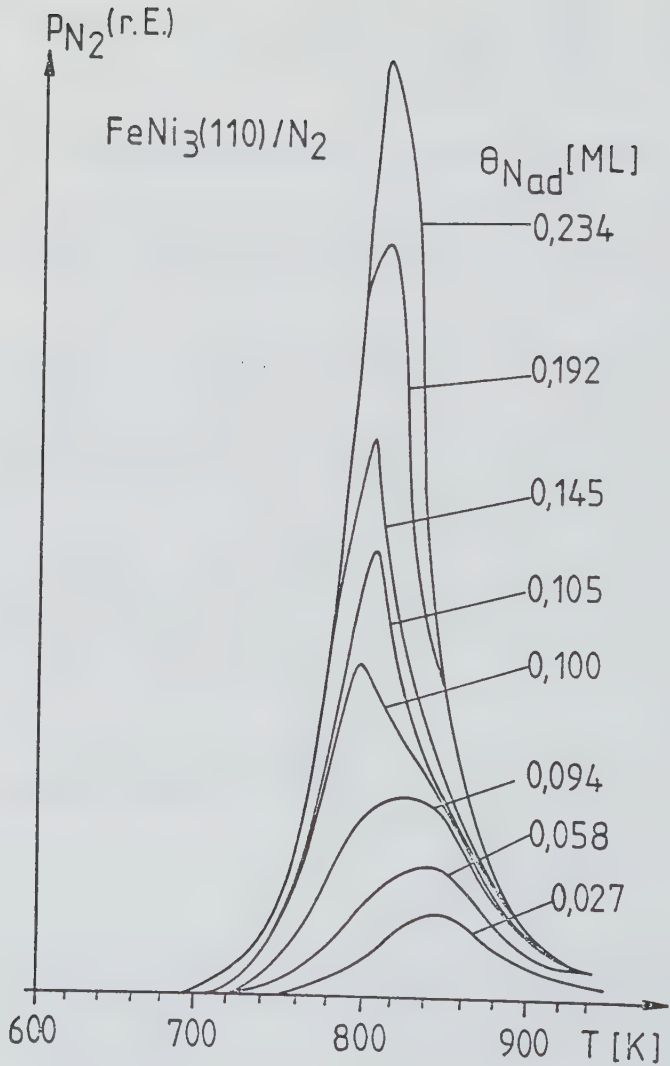


Abb. 5.34a. Stickstoffdesorption von einer  $\text{FeNi}_3(110)$ -Oberfläche nach verschiedenen  $\text{NH}_3$  Angeboten bei  $T_{\text{ads}} = 367 \text{ K}$  und  $p_{\text{NH}_3} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ torr}$



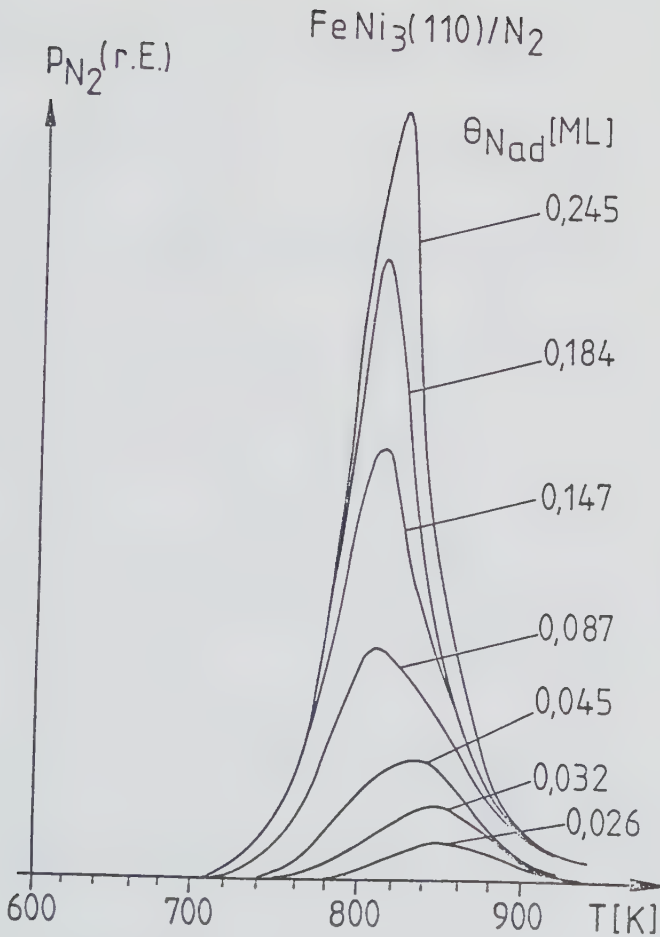


Abb. 5.34b. Stickstoffdesorption von einer  $\text{FeNi}_3(110)$ -Oberfläche nach verschiedenen  $\text{NH}_3$  Angeboten bei  $T_{\text{ads}} = 440 \text{ K}$  und  $p_{\text{NH}_3} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ torr}$

ungefähr 835 K auf 810 K verschoben. Aus weiteren Desorptionsexperimenten wurde festgestellt, daß die Verschiebung der Maxima zu niedrigeren Temperaturen bis zu einer Anfangsbedeckung von ungefähr 0,1 ML  $N_{ad}$  anhält.  $T_m$ , die Temperatur des Maximums, beträgt für  $\theta_0 = 0,1$  ML  $N_{ad}$  ungefähr 803 K. Oberhalb dieser Bedeckung wandern die Maxima wieder zu höheren Temperaturen, bei  $\theta_0 = 0,25$  ML  $N_{ad}$  liegt  $T_m$  bei 812 K. Die Verschiebung der Maxima mit wachsender Anfangsbedeckung zu niedrigeren Temperaturen und die fast symmetrische Form der Desorptionssignale bis zu einer Anfangsbedeckung von 0,045 ML  $N_{ad}$  weisen auf eine Desorptionsordnung von 2 hin. Zwischen  $\theta_0 = 0,100$  ML  $N_{ad}$  und  $\theta_0 = 0,184$  ML  $N_{ad}$  kann wegen der fast konstanten Lage der Desorptionsmaxima eine Desorptionsordnung von 1 angenommen werden. Die gemeinsame Desorptionslinie der Signale auf der niedrigeren Temperaturseite, die oberhalb  $\theta_0 = 0,130$  ML  $N_{ad}$  beobachtet wird, spricht für eine Desorption nach nullter Ordnung.

Die Änderung der Ordnung soll wie für die Stickstoffdesorption von Ni (110) durch eine formale Desorptionsordnung  $y$  erklärt werden, die von der aktuellen Bedeckung  $\theta$ ,  $T$  und der Wechselwirkungsenergie der adsorbierten Teilchen abhängt, siehe Gleichung 77 und 86.

In Abb. 5.35. ist die relative Menge des desorbierten Stickstoffes von  $FeNi_3$  (110),  $\int P_{N_2} dT$  gegen die absolute Stickstoffbedeckung vor Desorptionsbeginn, durch Auger ermittelt, aufgetragen. Der lineare Zusammenhang zwischen beiden Größen schließt eine Volumendiffusion des Stickstoffes beim Erwärmen aus. Weiterhin unterstützt dieser lineare Zusammenhang die Annahme, daß sich kein Oberflächennitrid auf  $FeNi_3$  (110) bildet, dessen Zerfall eine Desorption nach 1. Ordnung erklären könnte. Entstände nämlich wie auf Fe (99) ein Oberflächennitrid, so sollte wegen des Einbaus von Stickstoff in unteren Atomschichten die von Auger erfaßte Stickstoffmenge gegenüber der desorbierten zurückbleiben.

Bei der Stickstoffdesorption von Ni (110) wurde die einset-

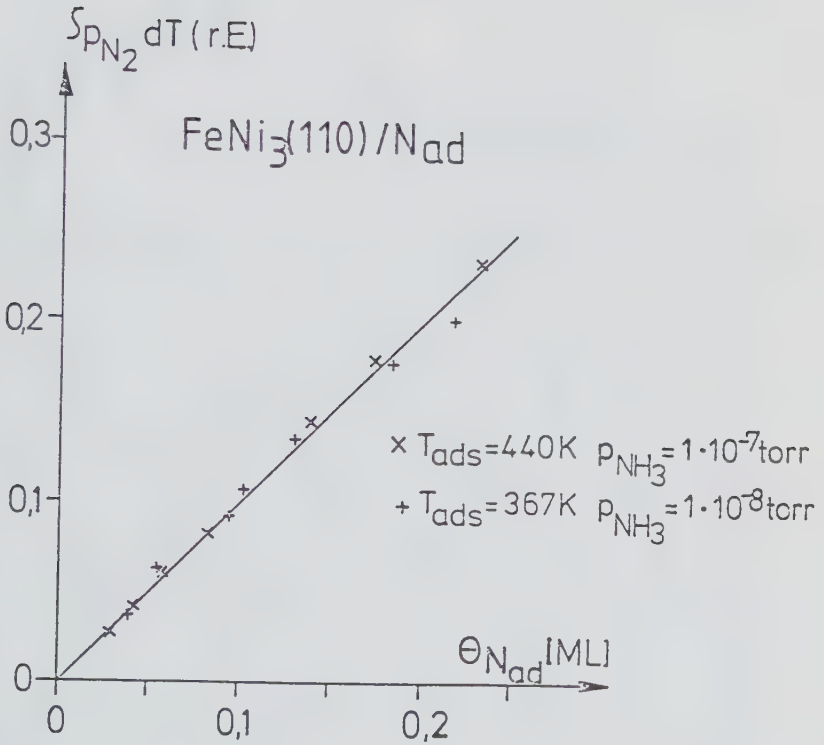


Abb. 5.35. Korrelation zwischen der adsorbierten und desorbierten Stickstoffmenge

zende Volumendiffusion des Stickstoffes mit der plötzlichen Änderung der Desorptionsrate bei 795 K verknüpft, siehe Abb. 4.26.c. Eine entsprechende Änderung der Rate während der Stickstoffdesorption von FeNi<sub>3</sub> (110) trat erwartungsgemäß nicht auf, da kein Stickstoff in das Volumen diffundierte.

#### 5.4.6.2. Abschätzung der Aktivierungsenergie und der Ordnung der Desorption

Zur Abschätzung der Aktivierungsenergie  $E_D$  für Desorption von Stickstoff auf FeNi<sub>3</sub> (110) wurden die Desorptionsspektren der Abb. 5.34.a und b analog wie bei Ni (110) nach den Verfahren in (46) und (47) ausgewertet. Aus dem Anstieg der Geraden, die in Abb. 5.36. dargestellt sind, kann  $E_D$  bis zu einer Bedeckung von  $\theta \approx 0,058 \text{ ML N}_{ad}$  zu  $40 \pm 2 \text{ [kcal/Mol]}$  abgeschätzt werden. Mit wachsender Bedeckung nimmt  $E_D$  zu und erreicht für  $\theta \approx 0,130 \text{ ML N}_{ad}$   $43 \pm 2 \text{ [kcal/Mol]}$ . Oberhalb  $\theta \approx 0,130 \text{ ML N}_{ad}$  fallen die Geraden zusammen, so daß die Desorption formal nach nullter Ordnung erfolgt.

Wie bei der Stickstoffdesorption von Ni (110) erfolgte auch eine Abschätzung der formalen Desorptionsordnung und des Frequenzfaktors durch die Analyse der Halbwertsbreiten der Signale (48).

Für  $T_m \approx 830 \text{ K}$  und  $E_D \approx 40 \text{ kcal/Mol}$  erwartet man für  $W^{1/2}$  ungefähr  $110 \pm 5 \text{ K}$ . Tatsächlich beträgt  $W^{1/2}$  für  $\theta_0 = 0,058 \text{ ML N}_{ad}$  95 K, so daß auch formal noch eine Ordnung von ungefähr 2 vorliegt. Der Frequenzfaktor  $\nu_2$  liegt zwischen  $1 \cdot 10^{-4}$  und  $1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{As}$ .

Wenn  $T_m \approx 810 \text{ K}$  und  $E_D \approx 43 \pm 2 \text{ [kcal/Mol]}$  betragen, berechnet man bei Desorption nach 2. Ordnung  $W^{1/2}$  zu  $95 \pm 5 \text{ [K]}$  und nach 1. Ordnung zu  $68 \pm 5 \text{ K}$ . Für  $\theta_0 \approx 0,147 \text{ ML N}_{ad}$  beobachtet man  $W^{1/2} \approx 74 \text{ K}$ , also liegt im Bereich dieser Bedeckung formal eine Ordnung von 1 vor, mit  $\nu_1 \approx 2,5 \cdot 10^{11} \text{ (1/s)}$ . Oberhalb  $\theta_0 \approx 0,184 \text{ ML N}_{ad}$  beträgt  $W^{1/2}$  nur noch ungefähr 50 K, was auf eine formale Desorptionsordnung von null schließen läßt.

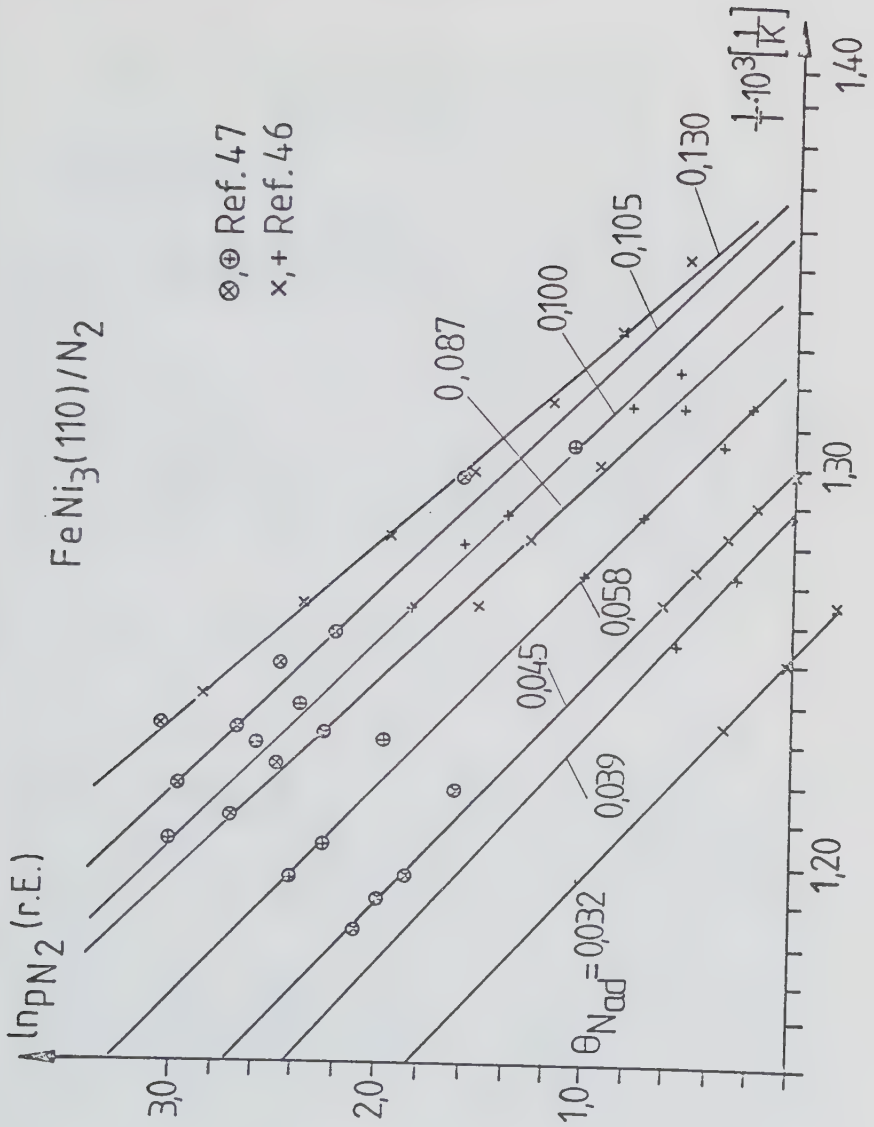


Abb. 5.36. Abschätzung von  $E_D$ , der Aktivierungsenergie der Stickstoffdesorption von einer  $\text{FeNi}_3(110)$ -Oberfläche

### 5.4.6.3. Abschätzung der Wechselwirkungsenergie der adsorbierten Stickstoffatome

In Abschnitt 4.4.8.4. wurde gezeigt, daß die formale Desorptionsordnung für rekombinative Desorption kleiner als 2 werden kann, wenn eine attraktive Wechselwirkung der Teilchen vorliegt. Für die Abschätzung dieser Wechselwirkungsenergie  $W$  wurde aus den Desorptionsspektren der Abb. 5.34.a und b bei einer bestimmten Temperatur  $\ln p_{N_2}$  für verschiedene aktuelle, relative Stickstoffbedeckungen  $\theta_r$  ermittelt und gegen  $\ln \theta_r$  aufgetragen, siehe Abb. 5.37. Die relative Bedeckung  $\theta_r = 1$  entspricht einer Sättigungsbedeckung von 0,25 ML  $N_{ad}$ . Nach dem verwendeten Desorptionsmodell von (95) kann der Zusammenhang zwischen  $\ln p_{N_2}$  und  $\ln \theta_r$  durch folgende Kurven beschrieben werden, siehe Gleichung 77.

$$77. \quad \ln p = 2 \ln \theta_r - \frac{W \theta_r}{RT} + C$$

Mit  $W = 3,6$  kcal/Mol gelingt es sehr gut, jeweils für eine bestimmte Temperatur eine nach Gleichung 77 berechnete Kurve durch die ermittelten Wertepaare von  $\ln p_{N_2}$  und  $\ln \theta_r$  zu legen. Der Anstieg der berechneten Kurven, siehe Abb. 5.37. widerspiegelt genau die beobachtete Abnahme der Desorptionsordnung mit wachsender Bedeckung. Bis etwa  $\theta_r = 0,2$  ( $\theta \approx 0,05$  ML  $N_{ad}$ ) verläuft die Desorption formal nach 2. Ordnung, zwischen  $\theta_r = 0,3$  und  $\theta_r = 0,6$  ( $\theta = 0,075$  und  $\theta = 0,15$  ML  $N_{ad}$ ) nach 1. Ordnung und oberhalb  $\theta_r = 0,7$  ( $\theta = 0,175$  ML  $N_{ad}$ ) nach nullter.

Abb. 5.38. zeigt die Auftragung von  $T_m$  bzw.  $W^{1/2}$  gegen  $\theta_r$ . Ein Vergleich mit entsprechenden Auftragungen von  $T_m$  und

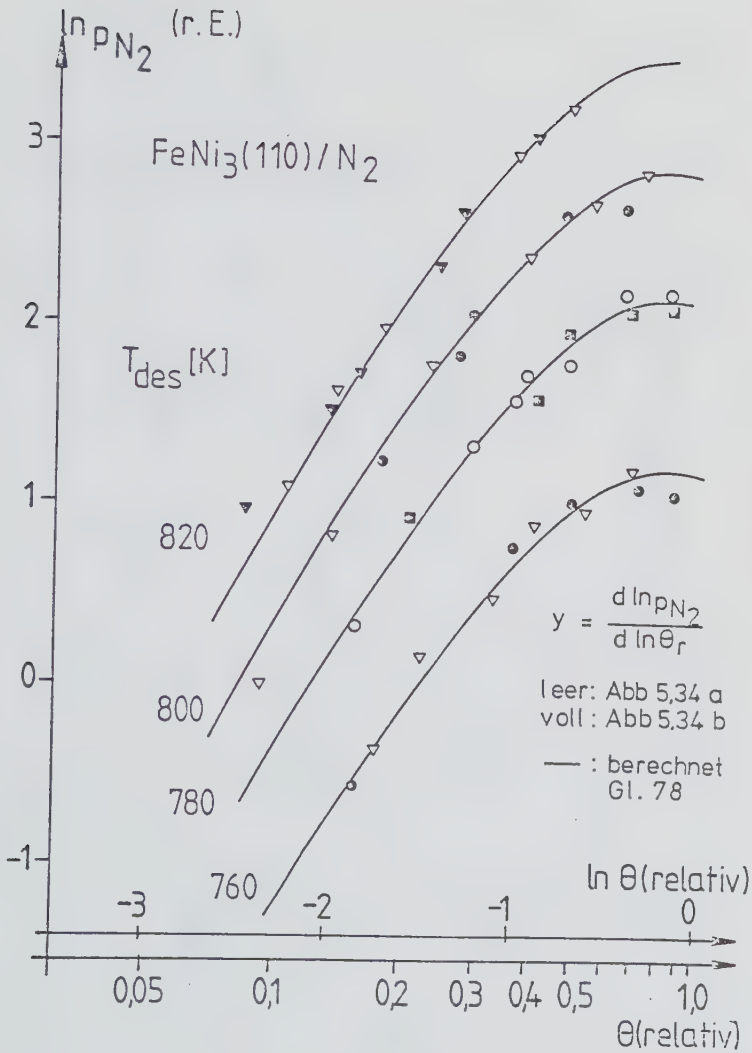


Abb. 5.37. Verlauf der formalen Desorptionsordnung  $y$  bei Stickstoffdesorption von einer  $FeNi_3(110)$ -Oberfläche

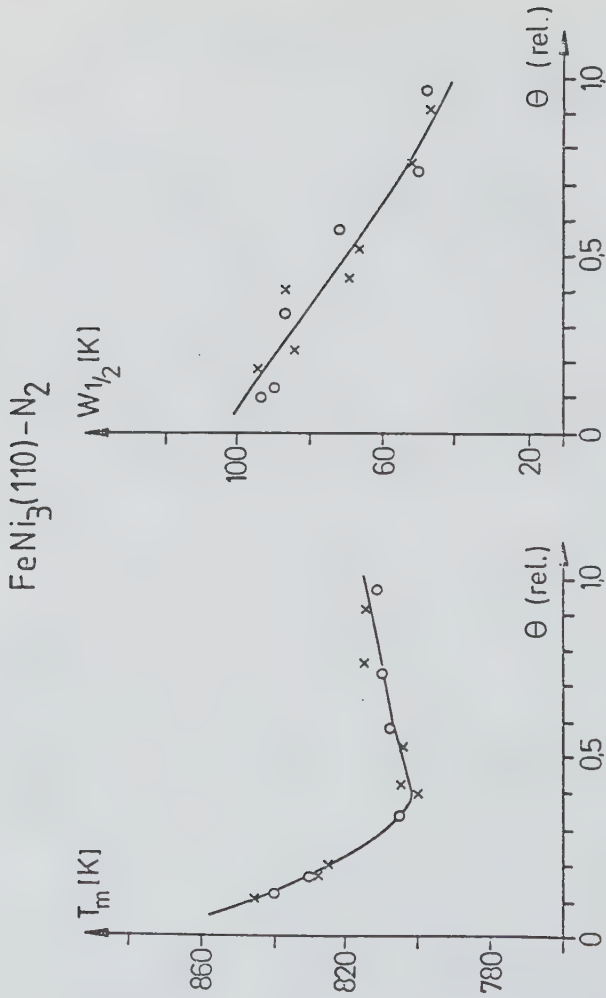


Abb. 5.38.  $T_m$  und  $W_{1/2}$  als Funktion der relativen Stickstoffbedeckung auf der  $\text{FeNi}_3(110)$ -Oberfläche



$W^{1/2}$  aus simulierten Spektren in (95) liefert für  $W \approx 0,075 E_0$ , d.h.  $W \approx 3$  kcal/Mol. Dieser Wert nach einem Vorschlag von Golze und Grunze ermittelt (95) ist sicher ungenauer als der, der aus Abb. 5.37. mit Hilfe der formalen Desorptionsordnung bestimmt wurde.

Der Vergleich zwischen  $T_m$  bzw.  $W^{1/2}$  aus simulierten und experimentellen Spektren läßt nur einen genauen Schluß auf das Verhältnis von  $W$  zu  $E_0$  zu, wenn die Produkte der Faktoren, siehe Gleichung 75,  $v_2 \cdot N_s$  für die simulierten und experimentellen Spektren gleich sind. In (95) wurde für die simulierten Spektren  $v_2 \cdot N_s$  zu  $1 \cdot 10^{13}$  1/s angenommen, ein Wert der für Desorption nach 2. Ordnung häufig zu groß ist.

Bei der Abschätzung von  $W$  dagegen nach Gleichung 77 können alle Größen gemessen werden.

#### 5.4.6.4. Simulation der Desorptionsspektren

Mit folgenden Parametern können die Desorptionsspektren des Stickstoffes auf FeNi<sub>3</sub> (110) nach Gleichung 75 ausgezeichnet berechnet werden:  $W = 3,6$  kcal/Mol,  $E_0 = 39,0$  kcal/Mol und  $v_2/B \cdot N_s = 5 \cdot 10^9$  1/s. In Abb. 5.39. kann die gute Übereinstimmung der experimentellen Spektren der Abb. 5.34b. mit den berechneten (nach Modell von Golze und Grunze) verglichen werden.

Der für die Simulation verwendete Wert von  $W$  entspricht genau dem nach Gleichung 78 ermittelten. Auch der Wert für  $E_0$  stimmt mit den abgeschätzten  $E_D$  Werten, siehe Abschnitt 5.4.6.2. gut überein.

$v_2/B \cdot N_s$  wurde wegen des Vergleichs mit der Stickstoffdesorption von Ni (110)  $5 \cdot 10^9$  1/s gesetzt, ein Wert der in etwa auch aus dem abgeschätzten Bereich des Frequenzfaktors  $v_2$  zwischen  $1 \cdot 10^{-4}$  und  $1 \cdot 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/Å · s folgt, wenn  $N_s \sim 2,85 \cdot 10^{14}$  N-Atome/cm<sup>2</sup> und die Heizrate  $B = 5$  K/s beträgt.

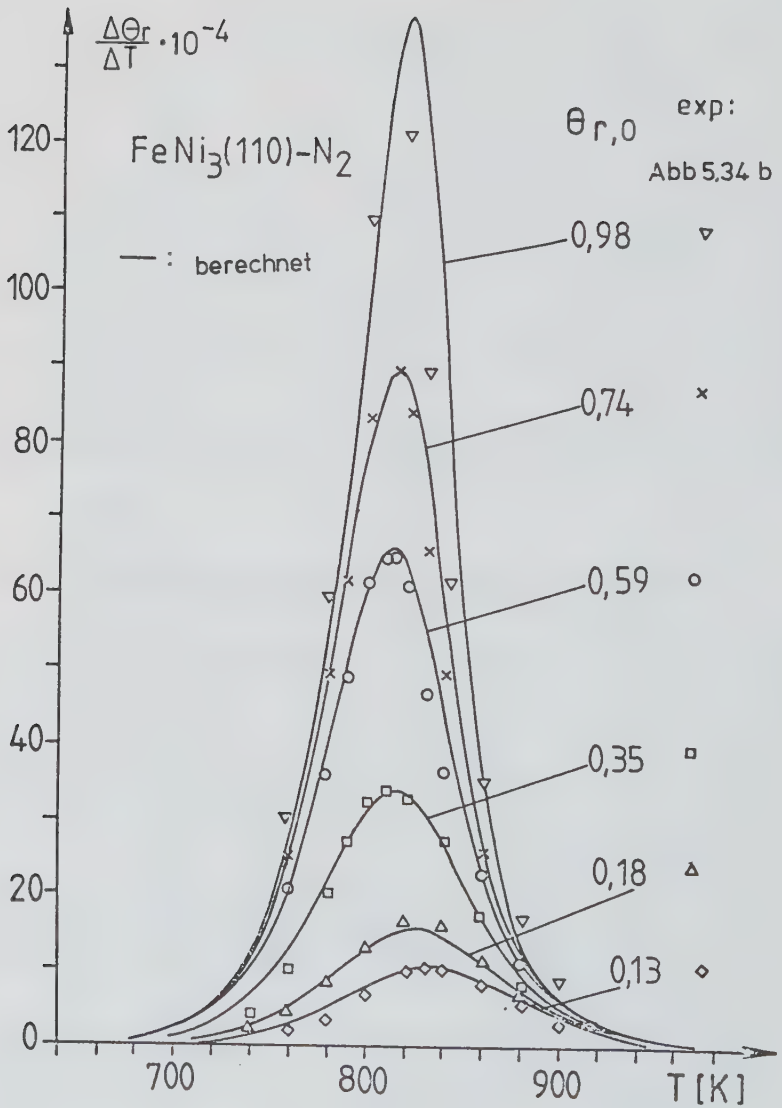


Abb. 5.39. Simulation der Stickstoffdesorption von FeNi<sub>3</sub>(110) (Modell Golze und Grunze)

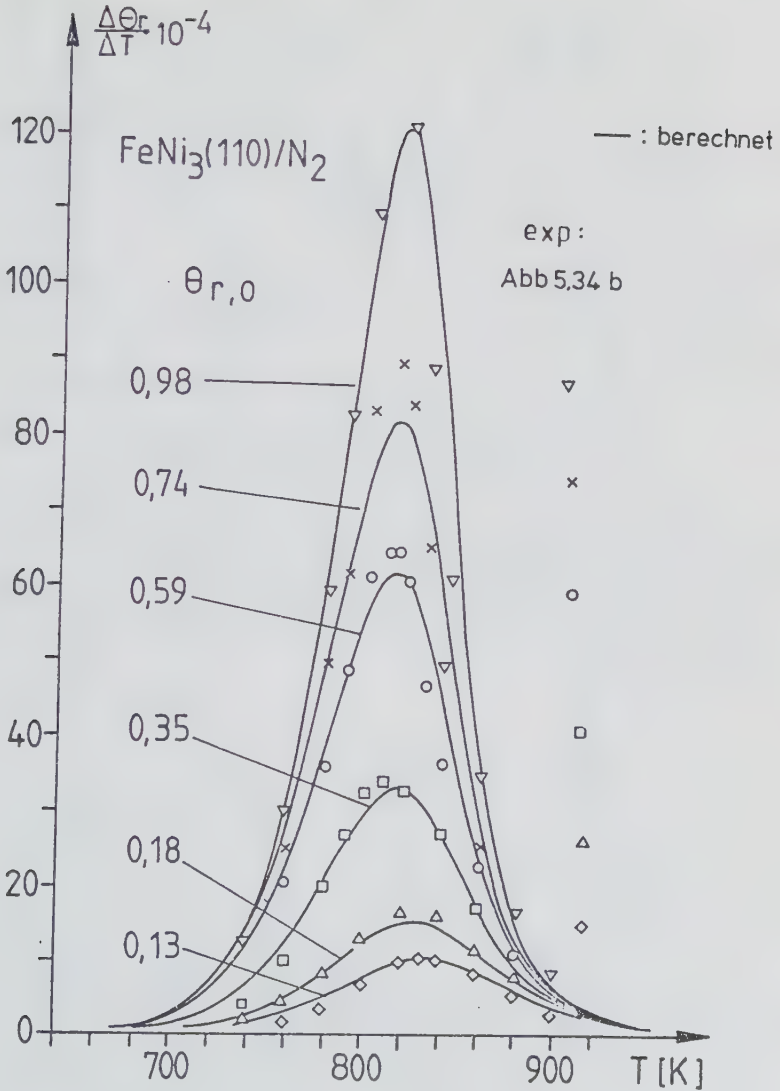


Abb. 5.40. Simulation der Stickstoffdesorption von FeNi<sub>3</sub>(110) (Modell King)

Nach dem Modell von King, siehe Gleichung 81, lassen sich die Desorptionsspektren mit folgenden Parametern berechnen, siehe Abb. 5.40.:  $E_0 = 38,50$  kcal/Mol und  $w_K = 0,71$  kcal/Mol und  $v_2/8 \cdot N_S = 5 \cdot 10^9$  l/s. Wiederum liefert das Modell nach King wie bei der Stickstoffdesorption von Ni (110) etwas breitere Signale als das Modell nach Golze und Grunze, wenn die Desorption aus hohen Anfangsbedeckungen erfolgt.

Aus beiden Modellen läßt sich erkennen, daß die attraktive Wechselwirkung von Stickstoff auf FeNi<sub>3</sub> (110) nur halb so groß wie auf Ni (110) ist.

#### 5.4.6.5. Vergleich der Desorptionsmodelle

In Abschnitt 4.4.8.7 wurde gezeigt, daß das Modell nach King für  $w_K/RT \rightarrow 0$  in das Modell nach Golze und Grunze übergeht. Die formale Desorptionsordnung  $y$  ist für diesen Fall nach beiden Modellen gleich, wie aus Gleichung 77 (nach Golze und Grunze)

$$77. \quad y = \frac{d \ln p}{d \ln \theta_r} = 2 - \frac{W \cdot \theta_r}{RT}$$

und Gleichung 86 (nach King)

$$86. \quad y = \frac{d \ln p}{d \ln \theta_r} = \frac{d \ln \theta_{AA}}{d \ln \theta_r} - \frac{d E(\theta_r)}{d \theta_r} \cdot \frac{\theta_r}{RT}$$

hervorging.

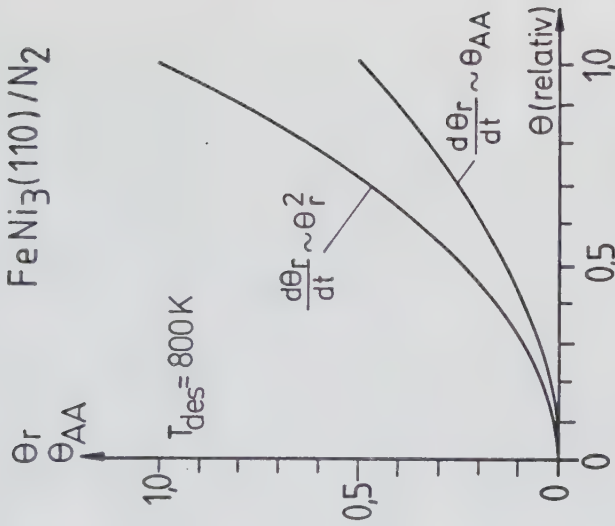


Abb. 5.41. Vergleich zwischen statistischer Desorption,  $d\Theta_r/dt \sim \Theta_r^2$  und Desorption aus besetzten Nachbarplätzen,  $d\Theta_r/dt \sim \Theta_{\text{AA}}$

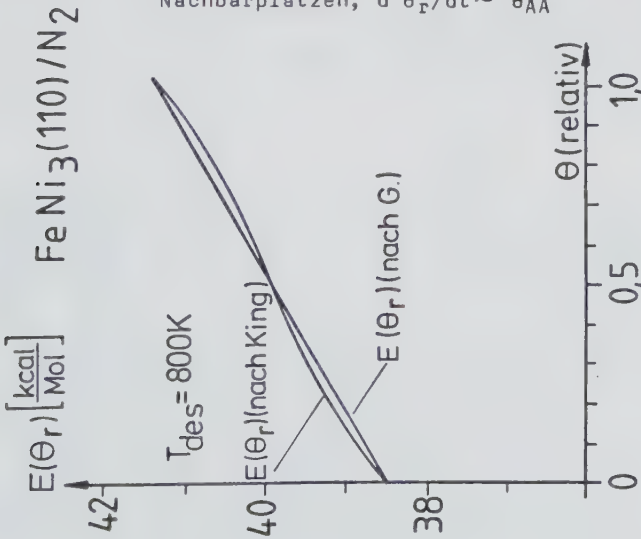


Abb. 5.42.  $E(\Theta_r)$  als Funktion der relativen Stickstoffbedeckung auf  $\text{FeNi}_3(110)$

In Abb. 5.41. bzw. 5.42. ist  $\theta_{AA}$  bzw.  $E(\theta_r)$  gegen  $\theta_r$  aufgetragen.  $\theta_{AA}$  bzw.  $E(\theta_r)$  wurde für eine Desorptionstemperatur  $T = 800$  K nach Gleichung 82 bzw. 84 mit den Werten berechnet, die bei der Simulation der Spektren nach King verwendet wurden. Daneben ist in Abb. 5.41. bzw. 5.42. auch  $\theta_r^2$  bzw.  $E(\theta_r) = E_0 + W \theta_r$ , die jeweils entsprechende Größe nach dem Modell von Golze und Grunze, eingezeichnet, wobei  $E(\theta_r)$  für  $\theta_r = 0$  und  $\theta_r = 1$  in beiden Modellen gleich sein sollen. Aus Abb. 5.41. erkennt man, daß  $\theta_{AA}$  sehr gut durch  $1/2 \theta_r^2$  angenähert werden kann.  $E(\theta_r)$  nach dem Modell King steigt in Abb. 5.42. fast linear mit der Bedeckung an, so wie es für  $E(\theta_r)$  nach dem Modell Golze und Grunze der Fall ist. Gleichung 89 liefert also für die formale Desorptionsordnung  $y$  fast dieselben Werte wie Gleichung 77, da  $\ln \theta_{AA}/d \ln \theta_r \approx 2$  und  $dE(\theta_r)/d\theta_r \approx W$  betragen. Somit ist verständlich, daß die Desorption des Stickstoffes von  $\text{FeNi}_3$  (110) durch beide Modelle etwa gleich gut beschrieben wird. Deutlichere Unterschiede zwischen beiden Modellen ergaben sich bei der Stickstoffdesorption von Ni (110), siehe Abschnitt 4.4.8.2. da  $w_K/RT$  bei Ni (110) größer als bei FeNi (110) war, nämlich bei 800 K 0,89 gegenüber 0,45.

#### 5.4.7. Anreicherung von Nickel an der Oberfläche durch Stickstoff

In Abb. 5.43. ist  $u$  bzw.  $v$  das Größenverhältnis der Augersignale von Ni bei 61 eV zu Fe bei 47 eV, bzw. von Ni bei 848 eV zu Fe bei 651 eV gegen die absolute Stickstoffbedeckung auf  $\text{FeNi}_3$  (110) aufgetragen. Die Augeraufnahmen wurden nach  $\text{NH}_3$  Zugaben oberhalb 300 K und anschließendem Erwärmen über 540 K durchgeführt, so daß sicher nur  $N_{ad}$  vorlag.

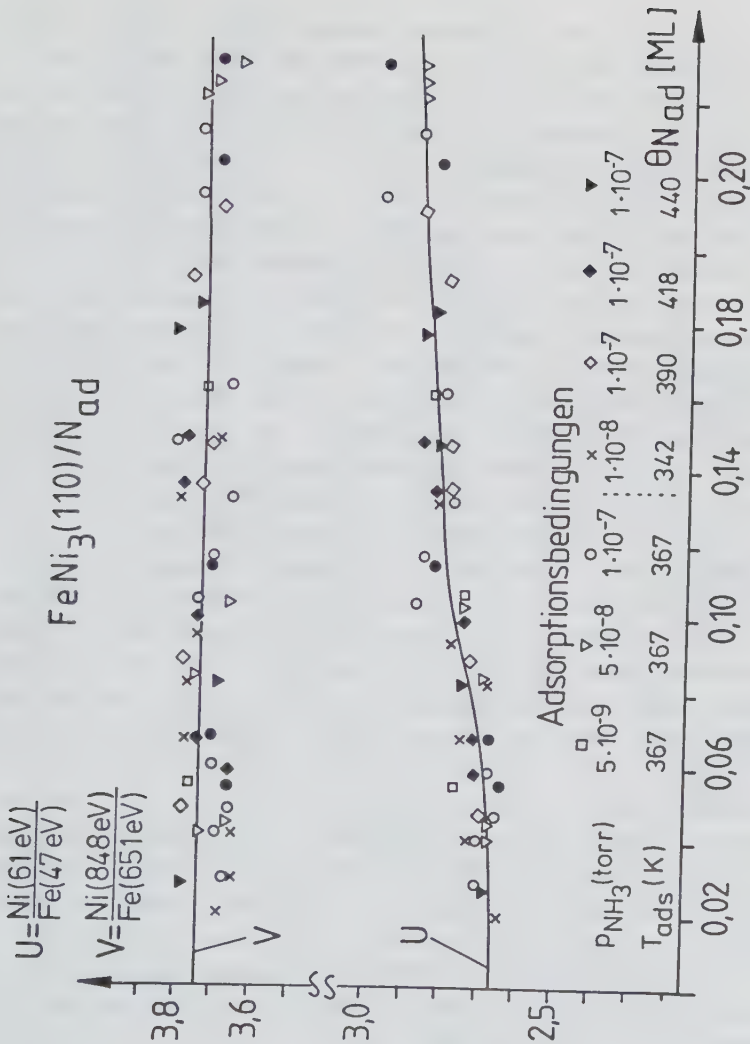


Abb. 5.43. Abhängigkeit des Größenverhältnisses  $u$  bzw.  $v$  der nieder- bzw. hochenergetischen Augersignale von der  $\text{N}_{\text{ad}}$  Bedeckung auf  $\text{FeNi}_3(110)$

Das Verhältnis der niederenergetischen Signale,  $u$ , bleibt bis zu einer Bedeckung von ungefähr 0,07 ML fast konstant.  $u$  beträgt etwa  $2,7 \pm 0,5$ , entsprechend 3,7 Nickelatome auf 1 Eisenatom. Oberhalb 0,07 ML  $N_{ad}$  wächst  $u$  langsam an und erreicht bei Sättigung einen Wert von  $2,95 \pm 0,5$  entsprechend 3,9 Nickelatome auf 1 Eisenatom. Der geringe Anstieg von  $u$  setzt also ungefähr bei der Bedeckung ein, bei der auch die  $p(2 \times 3)$  Struktur im Leebild auftrat.

Das Verhältnis der hochenergetischen Signale,  $v$ , liegt bei allen Bedeckungen ungefähr bei  $3,75 \pm 1$ , entsprechend 2,9 Nickelatome auf 1 Eisenatom. Die Fluchttiefe der niederenergetischen Elektronen beträgt etwa  $4 \text{ \AA}$ , die der hochenergetischen etwa  $10 \text{ \AA}$ . Somit folgt aus  $u$  und  $v$ , daß nur in den ersten beiden Schichten Nickelanreicherung auftritt. Das Verhältnis  $u$  war nur von der Stickstoffbedeckung abhängig und nicht von den Adsorptionsbedingungen des  $NH_3$ .

Unterhalb 400 K wurde während der Augeraufnahme ein Zerfall von adsorbierten  $NH_3$  durch den Elektronenbeschuß beobachtet. Durch diesen Zerfall von  $NH_{3,ad}$  können höhere Stickstoffbedeckungen als durch den thermischen Zerfall erreicht werden. Damit kann die Abhängigkeit von  $u$  bzw.  $v$  von der Bedeckung der Zerfallsprodukte auch oberhalb 0,25 ML verfolgt werden.

Die Augeraufnahmen für diese Untersuchungen erfolgten bei konstanten  $NH_3$  Druck und Proben temperaturen. Die Stromstärke des Elektronenstrahls von der Augerkanone betrug ungefähr  $5 \cdot 10^{-6} \text{ A}$ , so daß etwa  $5 \cdot 10^{14}$  Elektronen/cm<sup>2</sup>s innerhalb des Strahldurchmessers auf die Probe auftrafen.

In Abb. 5.44. kann die Zunahme der Zerfallsprodukte bei Elektronenbeschuß verfolgt werden. Während diesen Untersuchungen betrug  $P_{NH_3}$  konstant  $2 \cdot 10^{-8}$  torr und die Proben temperature 178 K bzw. 265 und 367 K.

Bei der Zeit  $t = 0$  lag bei 178 K nur  $NH_{3,ad}$  vor, bei 265 und 367 K dagegen noch zusätzlich 0,25 ML  $NH_{x,ad}$  ( $x = 1, 2$ ), das durch thermischen Zerfall entstand. Nach etwa 2500 s ist bei allen Temperaturen Sättigung erreicht.



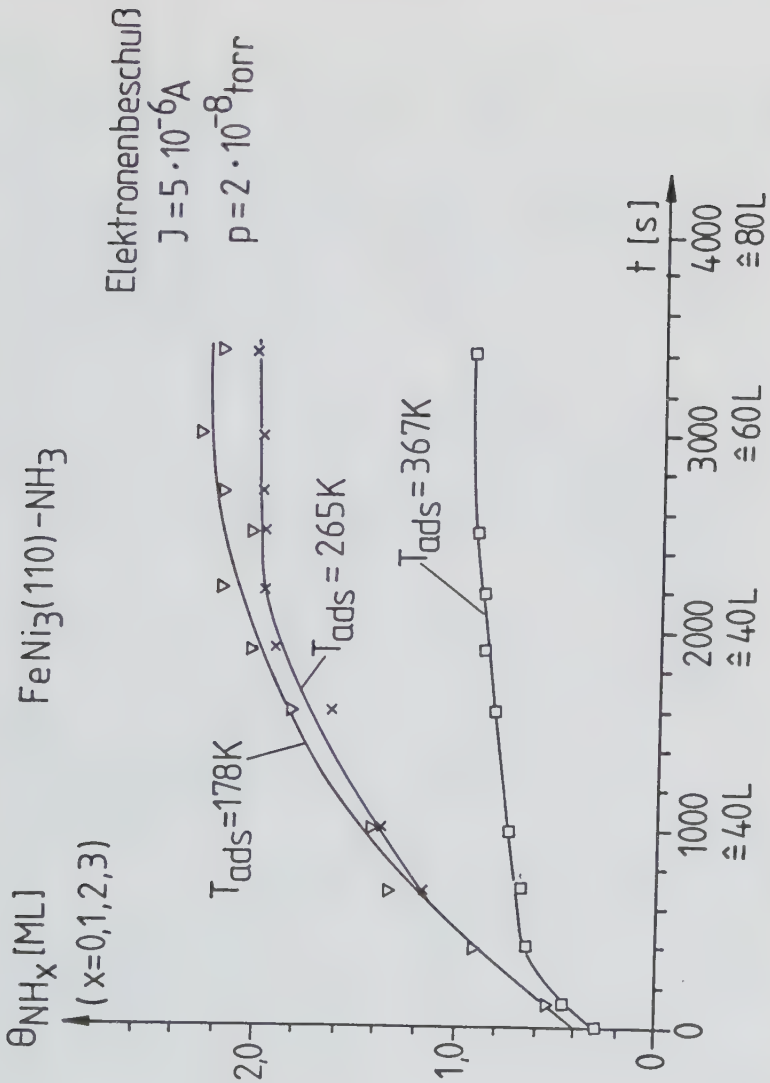


Abb. 5.44. Zunahme der Zerfallsprodukte auf  $\text{FeNi}_3(110)$  bei einem  $\text{NH}_3$  Druck von  $2 \cdot 10^{-8}$  torr und Elektronenbeschuß

Die Sättigungsbedeckung bei 178 K beträgt ungefähr 2,2 ML, bei 265 K 1,9 ML und bei 367 K 0,9 ML. Unter Berücksichtigung der Stationärbedeckung von  $\text{NH}_{3,\text{ad}}$ , nämlich etwa 0,4 ML bei 178 K und 0,1 ML bei 265 K scheint die höchste Bedeckung an Zerfallsprodukten unterhalb 265 K etwa 1,8 ML zu betragen. Diese hohe Konzentration der Produkte liegt aber nur in dem kleinen Bereich der Oberfläche vor, auf den der Elektronenstrahl trifft. Nach Erwärmen über 300 K nahm diese hohe Konzentration der Produkte, die nur durch Auger und nicht durch thermische Spektren nachzuweisen war, deutlich ab. Offensichtlich verteilen sich die Produkte, die durch Elektronenbeschuss entstanden, nach Erwärmen auf 300 K über die ganze Oberfläche. Dies ist auch der Grund, warum nach Elektronenbeschuss von  $\text{NH}_{3,\text{ad}}$  bei 367 K deutlich niedrigere Konzentrationen im Bereich des Strahles als unterhalb 300 K erreicht wurden.

Für diese hohen Bedeckungen wurde das Verhältnis  $u$  bzw.  $v$  der Augersignale ermittelt und in Abhängigkeit von der Bedeckung in Abb. 5.45. dargestellt. Man erkennt, daß  $u$ , das Verhältnis der niederenergetischen Augersignale, offensichtlich vorerst unabhängig von  $T$  mit der Bedeckung ansteigt. Bei 0,5 ML  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  ( $x$  ist vermutlich 0) beträgt  $u$  ungefähr 6, dies entspricht 4,4 Ni Atome auf 1 Fe Atom. Oberhalb 0,5 ML scheint die weitere Anreicherung von Nickel bei niedrigerer Temperatur größer als bei hoher zu sein.

Da aber das Augersignal von Fe bei 47 eV unter diesen Bedingungen nur noch sehr klein ist, ist die Abschätzung von  $u$  ungenau. Das Verhältnis der hochenergetischen Augersignale,  $v$ , bleibt fast konstant. Die Augerspektren, die nach Elektronenbeschuss über 2400 s hinweg bei  $p_{\text{NH}_3} = 2 \cdot 10^{-8}$  torr und  $T_{\text{ads}} = 178$  K aufgenommen wurden, sind in Abb. 5.46. dargestellt. Auch bei hohen Bedeckungen blieb die Form der Augersignale erhalten, anders als nach Sauerstoffadsorption (123) deutet das Ni Signal bei 61 bzw. 848 eV nicht auf  $\text{Ni}^{2+}$  hin.

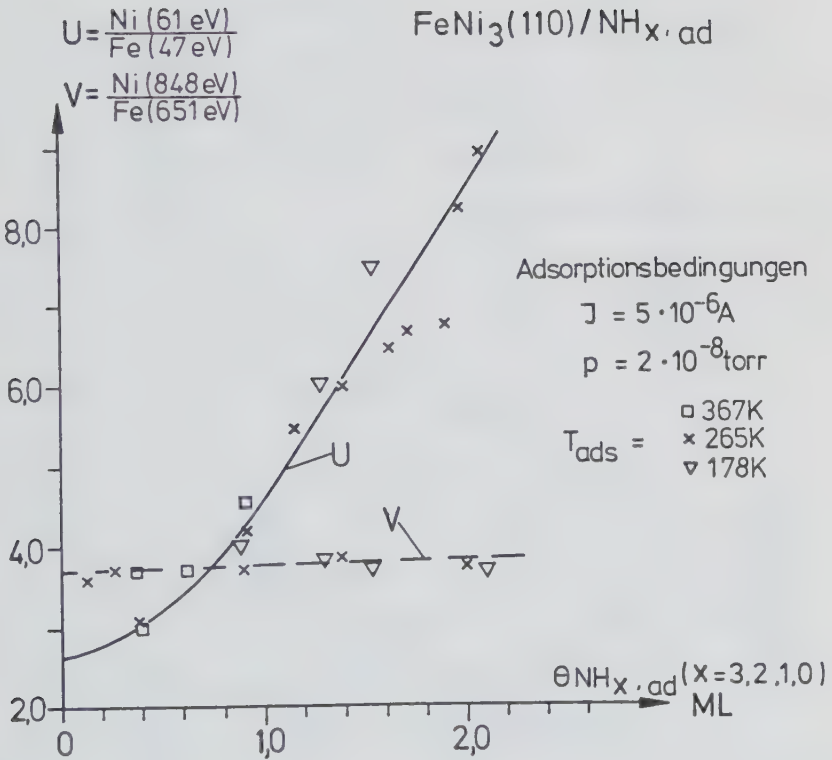


Abb. 5.45. Abhängigkeit des Größenverhältnisses  $u$  bzw.  $v$  der nieder- bzw. hochenergetischen Augersignale von der  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  ( $x = 0, 1, 2$ ) Bedeckung auf  $\text{FeNi}_3(110)$  bei Elektronenbeschuss

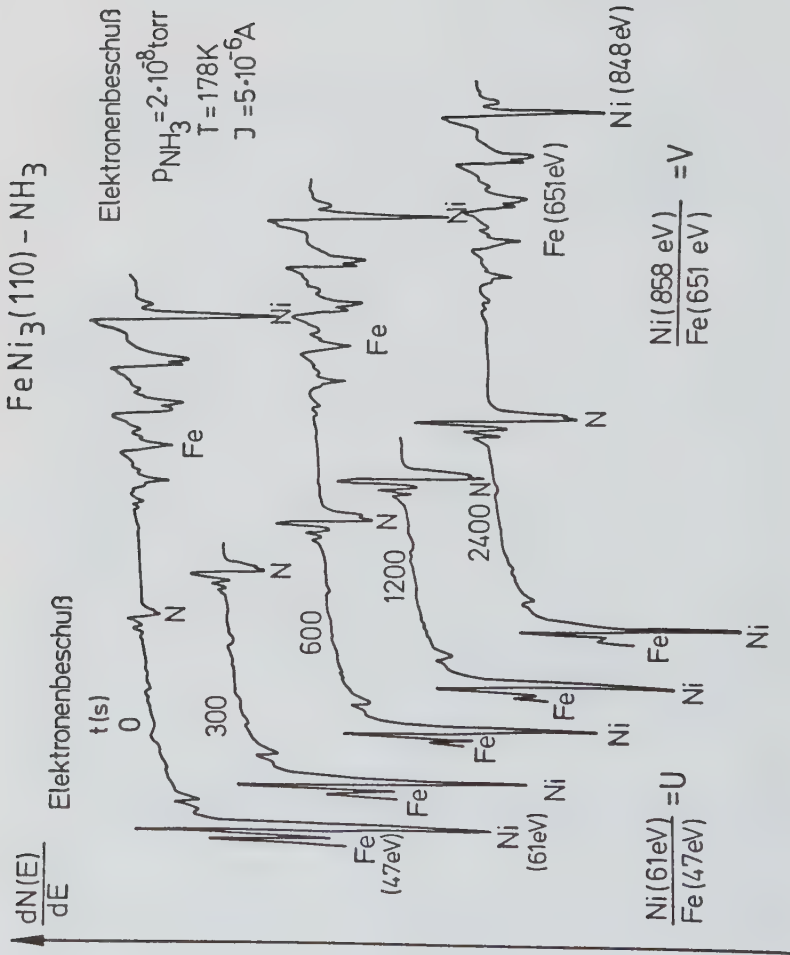


Abb. 5.46. Augerspektren von  $\text{FeNi}_3(110)$ -Oberflächen bei einem  $\text{NH}_3$  Druck von  $2 \cdot 10^{-8}$  torr, einer Temperatur von 178 K und Elektronenbeschuß

Vermutlich lag nach Elektronenbeschuß von  $\text{NH}_{3,\text{ad}}$  auf  $\text{FeNi}_3$  (110) nur  $\text{N}_{\text{ad}}$  vor. Die Adsorptionsenergie von  $\text{N}_{\text{ad}}$  auf Ni ist offenbar bei hohen Bedeckungen größer als von  $\text{N}_{\text{ad}}$  auf Fe oder von  $\text{N}_{\text{ad}}$  auf  $\text{FeNi}_3$ , da Nickelanreicherung auftrat. Bei kleinen Bedeckungen dagegen, unterhalb  $\theta = 0,2$  ML  $\text{N}_{\text{ad}}$  ist die Adsorptionsenergie von  $\text{N}_{\text{ad}}$  auf Ni, Fe und  $\text{FeNi}_3$  ungefähr gleich, da kaum eine Anreicherung beobachtet wurde. Bei Sauerstoff auf  $\text{FeNi}_3$  (110) trat dagegen bereits für  $\theta \approx 0,2$  ML  $\text{O}_{\text{ad}}$  bei 178 K deutliche Anreicherung auf, nämlich 4,5 Nickelatome auf 1 Eisenatom.

Die Anreicherung von Ni bei hohen Stickstoffbedeckungen kann folgendermaßen erklärt werden.

Die Adsorptionsenergien für  $\text{N}_{\text{ad}}$  auf Fe und Ni sind für  $\theta = 0$  ML  $\text{N}_{\text{ad}}$  gleich. Die Wechselwirkungsenergie für  $\text{N}_{\text{ad}}$  auf Ni (110) ist aber höher als auf  $\text{FeNi}_3$  (110), nämlich ungefähr 7,0 kcal/Mol gegenüber 3,6 kcal/Mol.

Deswegen ist es bei hohen Stickstoffbedeckungen,  $\theta > 0,25$  ML  $\text{N}_{\text{ad}}$ , auf  $\text{FeNi}_3$  (110) günstig, wenn Stickstoff ähnliche Adsorptionsplätze wie auf Ni (110) besetzen kann.

Siegbahn und Blomberg (154) folgern aus ihren Berechnungen für die Bindungsstärken der Moleküle  $\text{FeN}$  und  $\text{NiN}$ , daß die Adsorptionsenergien für ein Stickstoffatom auf Eisen und Nickel gleich sind. Dies unterstützt die Annahme, daß die Nickelanreicherung nur wegen der unterschiedlichen Wechselwirkungsenergien erfolgt.

Miyazaki und Yasumori konnten für die dissoziative Adsorption von  $\text{A}_2$ , ( $\text{A}_2 = \text{O}_2$  bzw.  $\text{N}_2$ ) auf verschiedenen Metalloberflächen die Chemisorptionsenergie abschätzen, indem sie von Paulings Gleichung für die Bindungsenergie zwischen einem einzelnen Metallatom und einem Atom A ausgingen und sie durch die Parameter  $B$  und  $\gamma$  modifizierten (155).

$$97. \quad E_{M_s - A_s} = \frac{1}{2} (8 E_{M-M} + E_{A-A,s})$$

$$+ 23 [\gamma (x_M - x_A)]^2$$

$E_{M_s-A_s}$  Bindungsenergie zwischen einem Metallatom M und einem Atom A

$E_{M-M}$  Bindungsenergie zwischen 2 Metallatomen M

$E_{A-A_s}$  Bindungsenergie der Einfachbindung A-A

$x_M, x_A$  Elektronegativität von M bzw. A

Nach ihren Abschätzungen beträgt die Bindungsenergie zwischen Fe und N bzw. Ni und N 140 bzw. 136 kcal/Mol. Als ungefähres Maß für  $E_{Fe-Fe}$  verwandten sie wegen der (bcc) Struktur des Eisens  $1/4$  der Sublimationswärme von Eisen und für  $E_{Ni-Ni}$  wegen der (fcc) Struktur des Nickels  $1/6$  der Sublimationswärme von Ni.

Bei der Abschätzung der Bindungsenergien für Fe-N und Ni-N auf einer  $FeNi_3$  Oberfläche müßte demnach für  $E_{M-M}$   $1/6$  der Sublimationsenergie von  $FeNi_3$  angenommen werden, da  $FeNi_3$  eine (fcc) Struktur besitzt und die Oberfläche ungeordnet ist. Also sollte nur die Elektronegativität von Ni und Fe darüber entscheiden, welche Bindung bei Chemisorption von Stickstoff sich bevorzugt bildet. Nach Pauling (156) ist  $x_{Ni}$  und  $x_{Fe}$  jeweils 1,8, so daß die Bindungsstärken zwischen Fe und  $N_{ad}$  sowie Ni und  $N_{ad}$  auf  $FeNi_3$ -Oberflächen

gleich groß sein sollten. Bei Chemisorption von A auf  $\text{FeNi}_3$  Oberflächen sollte demnach keine Anreicherung von Fe oder Ni auftreten, solange keine Wechselwirkungsenergie der  $\text{A}_{\text{ad}}$  Atome untereinander die Adsorptionsenergie beeinflusst.

Meist wird die Anreicherung einer Atomsorte auf einer Legierungsoberfläche nach Adsorption eines Gases auf die unterschiedlichen Bildungsenthalpien der entsprechenden Festkörper zurückgeführt. Sie gelten als relatives Maß für die Bildungsenthalpien der möglichen Oberflächenverbindungen zueinander. So reicht sich nach Sauerstoffadsorption die Atomsorte an, dessen Volumenoxid den größten exothermen Wert der Bildungsenthalpie besitzt.

Bei  $\text{FeNiCr}$  (157, 158, 159) erfolgt dementsprechend Chrom- bei  $\text{FeNi}$  (152, 153, 160) Eisen- und bei  $\text{CuNi}$  (161) Nickelanreicherung. Tatsächlich wurde auch für  $\text{FeNi}_3$  (110) nach Sauerstoffadsorption Eisenanreicherung beobachtet, sobald bei hohen Temperaturen Oxidbildung eintrat.

Die molare Bildungsenthalpie von  $\text{Fe}_4\text{N}$  aus den Elementen im Normalzustand beträgt  $-2,55 \text{ kcal/Mol}$  (81).

Die Nickelnitride sind dagegen schwach endotherme Verbindungen (111, 113, 162). Bei Zerfall von  $\text{Ni}_3\text{N}$ , das stabiler als  $\text{Ni}_4\text{N}$  ist, wird bei  $563 \text{ K}$   $0,2 \text{ kcal/Mol}$  frei (162). So sollte sich eigentlich Eisen anreichern, wenn ein Oberflächennitrid auf  $\text{FeNi}_3$  (110) vorliegt. Da aber Nickelanreicherung beobachtet wird, kann dies als weiterer Hinweis dafür gelten, daß  $\text{N}_{\text{ad}}$  auf Ni (110) bzw.  $\text{FeNi}_3$  (110) in keinen Zusammenhang mit entsprechenden Volumennitriden steht und deswegen  $\text{N}_{\text{ad}}$  auf Ni (110) bzw.  $\text{FeNi}_3$  (110) nicht als "Oberflächennitrid", wie etwa  $\text{N}_{\text{ad}}$  auf Fe, aufgefaßt werden kann, vgl. Abschnitt 4.4.8.8.

Nach Desorption des Stickstoffs von einer gesättigten  $\text{FeNi}_3$  (110) Oberfläche,  $\theta = 0,25 \text{ ML N}_{\text{ad}}$ , war das Verhältnis der Augersignale u bzw. v genauso groß wie bei einer neu präparierten Oberfläche. Überraschenderweise erhielt man aber

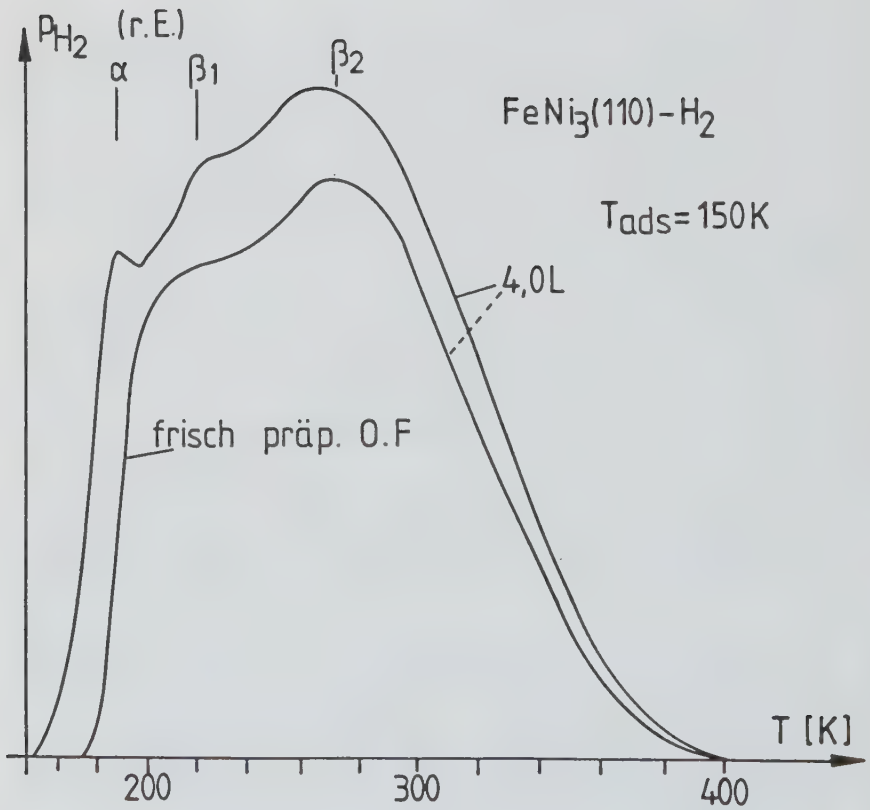


Abb. 5.47. Wasserstoffdesorption von einer  $FeNi_3(110)$ -Oberfläche nach Stickstoffdesorption und anschließenden  $H_2$  Angebot bei 150 K



nach einer sofort anschließend durchgeführten Wasserstoff-desorption ein anderes Desorptionsspektrum des Wasserstoffes als nach Adsorption auf einer neu präparierten Oberfläche, vgl. Abb. 5.47. mit Abb. 5.3. Bei nachfolgenden Aufnahmen der Wasserstoffadsorption blieb der neue Desorptionsszustand des Wasserstoffes aber wieder aus.

Der neue Zustand des Wasserstoffes deutet darauf hin, daß nach  $\text{NH}_3$  Adsorption und Zerfall auf  $\text{FeNi}_3$  (110) eine Umordnung der Ni- und Fe-Atome in der Oberfläche erfolgt, die nach Stickstoffdesorption zurückgeht, offenbar aber so langsam, daß bei einer sofort anschließenden Wasserstoffadsorption noch andere Adsorptionsplätze als auf einer neu präparierten Oberfläche vorliegen.

Möglicherweise entspricht der neue Zustand dem  $\alpha$  Zustand des Wasserstoffes auf Ni (110). Dies könnte bedeuten, daß an einigen Stellen auf der Oberfläche die Nickelkonzentration so hoch ist, daß bei Wasserstoffadsorption Rekonstruktion wie bei Ni (110) eintreten kann.

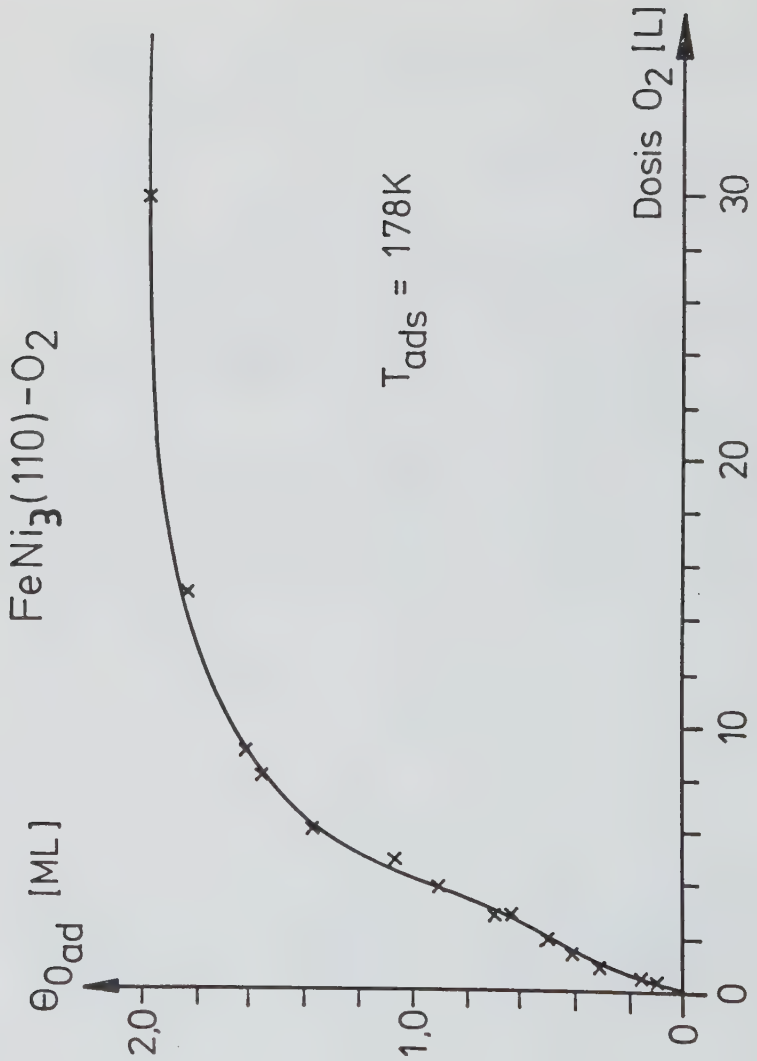


Abb. 5.48. Die Sauerstoffbedeckung auf einer  $\text{FeNi}_3(110)$ -Oberfläche als Funktion der  $\text{O}_2$  Dosis bei 178 K

## 5.5. NH<sub>3</sub> Adsorption und Zerfall auf mit Sauerstoff vorbelegten FeNi<sub>3</sub> (110)-Oberflächen

### 5.5.1. Präparation und Charakterisierung der vorbelegten ten Oberflächen

Die Präparation der vorbelegten FeNi<sub>3</sub> (110) Oberflächen vor der NH<sub>3</sub> Zugabe erfolgte analog wie bei Ni (110).

Die Adsorptionskinetik des Sauerstoffs auf FeNi<sub>3</sub> (110) verläuft bei 178 K, der Adsorptionstemperatur die für die Präparation gewählt wurde, genauso wie bei Ni (110), siehe Abb. 5.48. und 4.37. Unter Berücksichtigung der geringeren Nickelkonzentration bei FeNi<sub>3</sub> (110) als bei Ni (110) kann aus  $\sigma$ , dem Verhältnis des Augersignales von Sauerstoff bei 520 eV zu dem von Ni bei 848 eV die Sauerstoffbedeckung abgeschätzt werden. Nach Sättigung auf Ni (110) betrug  $\sigma$  (Ni)  $\approx 1,01$ , auf FeNi<sub>3</sub> (110) dagegen ist  $\sigma$  (FeNi<sub>3</sub>)  $\approx 1,44$  siehe Abb. 5.49. Da das Verhältnis  $v$  der hochenergetischen Augersignale ungefähr 3,4 beträgt, sind 72 % der Atome im Bereich der Fluchttiefe der hochenergetischen Augerelektronen Nickel.

$\sigma$  (FeNi<sub>3</sub>)  $\approx 1,44$  bedeutet, daß die absolute Sauerstoffbedeckung nach Sättigung auf FeNi<sub>3</sub> (110) ungefähr so groß wie auf Ni (110) ist, nämlich 2 ML, denn es gilt:

$$\sigma (\text{FeNi}_3) \cdot 0,72 \approx \sigma (\text{Ni})$$

Abb. 5.50. zeigt die Sauerstoffbedeckung auf FeNi<sub>3</sub> (110) nach Dosen bis zu 5 L bei 178 K und anschließender Erwärmung

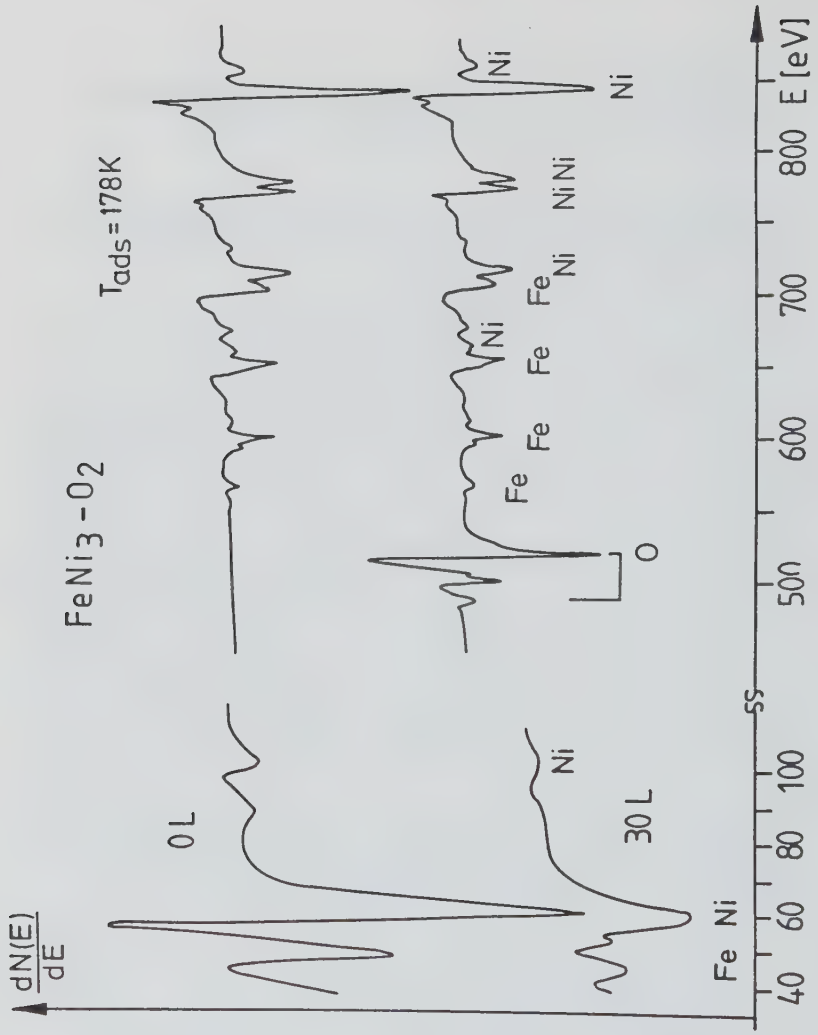


Abb. 5.49. Augerspektren von FeNi<sub>3</sub> (110)-Oberflächen vor und nach Sättigung mit Sauerstoff bei 178 K

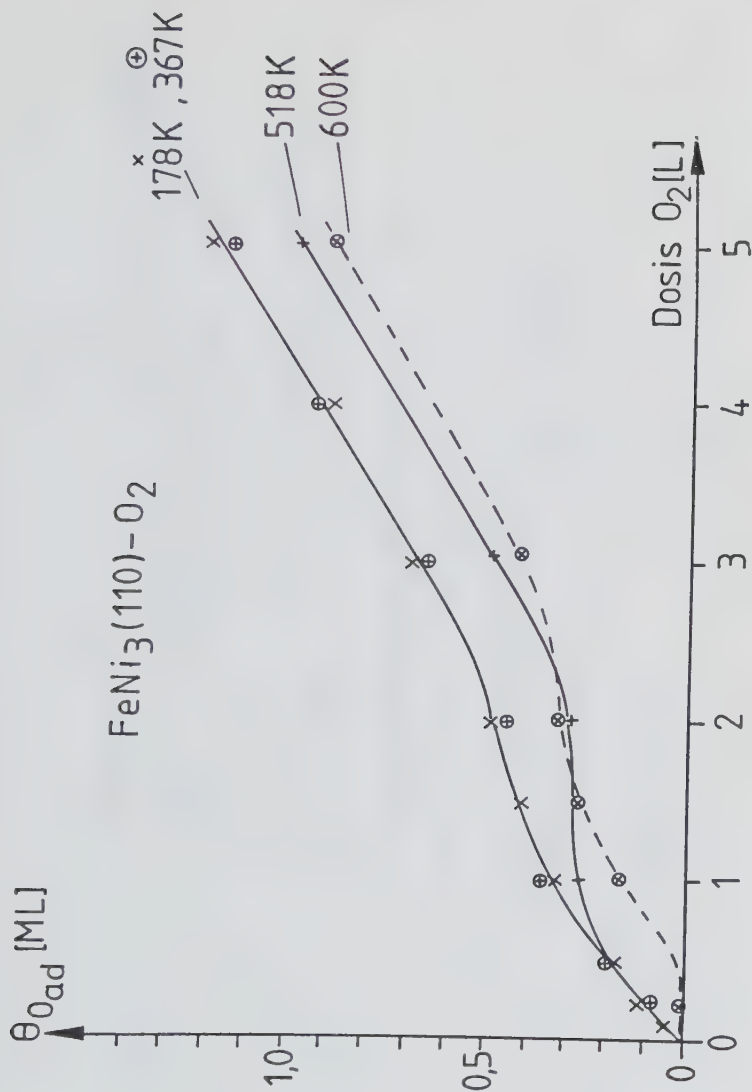


Abb. 5.50. Sauerstoffbedeckung auf einer  $\text{FeNi}_3(110)$ -Oberfläche nach  $\text{O}_2$  Angebot bei 178 K und anschließender Erwärmung

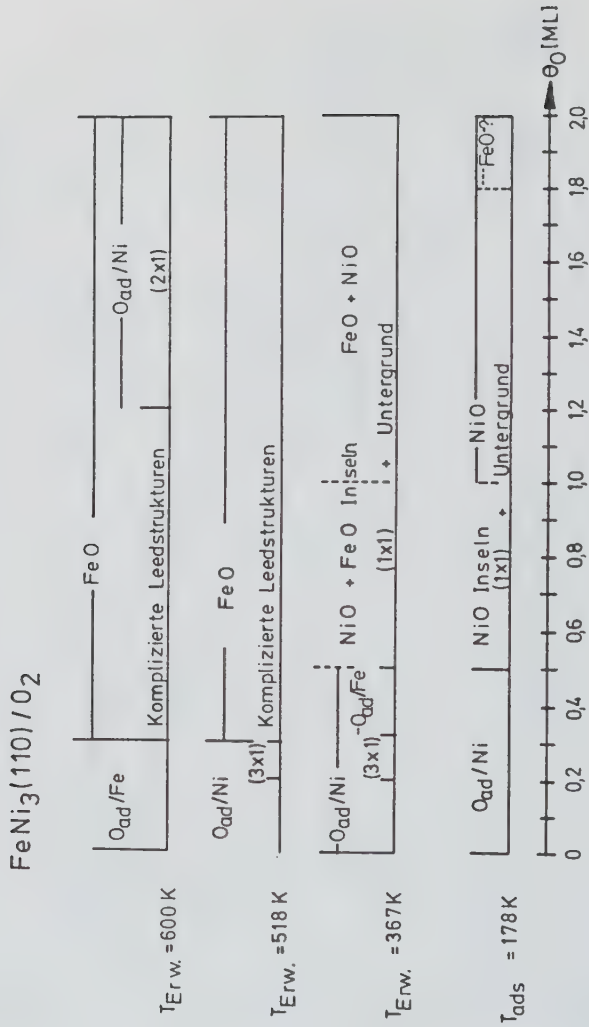
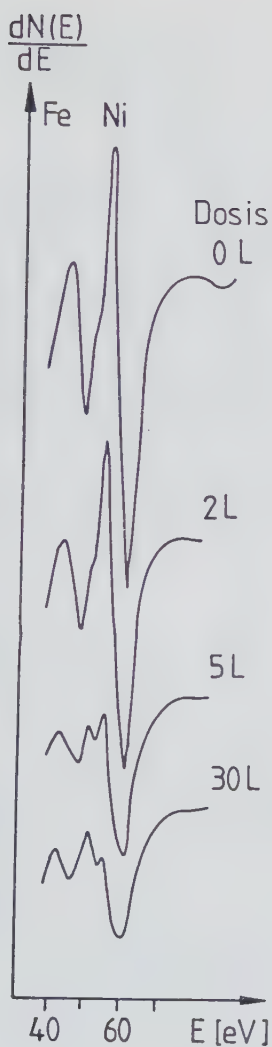


Abb. 5.51. Die Wechselwirkungen des Sauerstoffs mit einer  $\text{FeNi}_3(110)$ -Oberfläche in Abhängigkeit von der Probertemperatur und der Bedeckung



$\text{FeNi}_3 / \text{O}_2$

$T_{\text{ads}} = 178 \text{ K}$

Abb. 5.52. Die niederenergetischen Augersignale von Fe bei 47 eV und von Ni bei 61 eV nach verschiedenen Sauerstoffdosen bei 178 K

auf verschiedene Temperaturen. Wie bei Ni (110) geht nach Zugaben oberhalb von 0,75 L bei Erwärmung auf 518 K die Bedeckung um 0,1 bis 0,2 ML zurück. Nach Erwärmung auf 600 K ist ein geringerer Rückgang der Bedeckung als auf Ni (110) festzustellen.

In Abb. 5.51. ist in Abhängigkeit von der Bedeckung dargestellt, in welcher Form der Sauerstoff nach Adsorption bei 178 K sowie nach anschließendem, 15 Minuten langen Tempern bei verschiedenen Temperaturen vorlag. Die Charakterisierung der vorbelegten Oberflächen wurde mit Hilfe von Auger, Leed und der Austrittsarbeit versucht, indem die Ergebnisse mit Untersuchungen der Sauerstoffadsorption auf Nickel (122 - 131) und auf Eisen (163, 164, 165) verglichen wurden. Die Wechselwirkung zwischen Eisen und Sauerstoff kann durch die Änderung des Augersignales von Eisen bei 47 eV verfolgt werden. Bei Bildung von Eisenoxiden treten Schultern bei 44 und 52 eV auf.

Man stellt fest, daß auf  $\text{FeNi}_3$  (110) die Wechselwirkung des Sauerstoffes mit Nickel um so mehr überwiegt je niedriger die Temperatur ist, auf die nach Adsorption erwärmt wurde, und je geringer die Sauerstoffbedeckung ist. Oberhalb einer Bedeckung von ungefähr 0,4 ML treten bei 178 K auf  $\text{FeNi}_3$  (110) wie auf Ni (110) Nickeloxidinseln auf, wie die Verbreiterung des Augersignales von Ni bei 61 eV zeigt, siehe Abb. 5.52.

Vermutlich ist deswegen auch auf beiden Oberflächen die Adsorptionsrate bei 178 K gleich. Zwischen 350 und 520 K konnte für  $\text{FeNi}_3$  (110) bei einer Bedeckung zwischen 0,2 und 0,32 ML eine (3 x 1) Adsorbatstruktur beobachtet werden.

Wahrscheinlich bilden sich bei dieser Sauerstoffbedeckung auf  $\text{FeNi}_3$  (110) Inseln von Nickelatomen, auf denen so die (3 x 1) n.B. Adsorbatstruktur des Sauerstoffs wie auf Ni (110) entstehen kann. Die deutliche Nickelanreicherung beim Auftreten der (3 x 1) Struktur unterstützt diese Annahme, siehe Abb. 5.53.



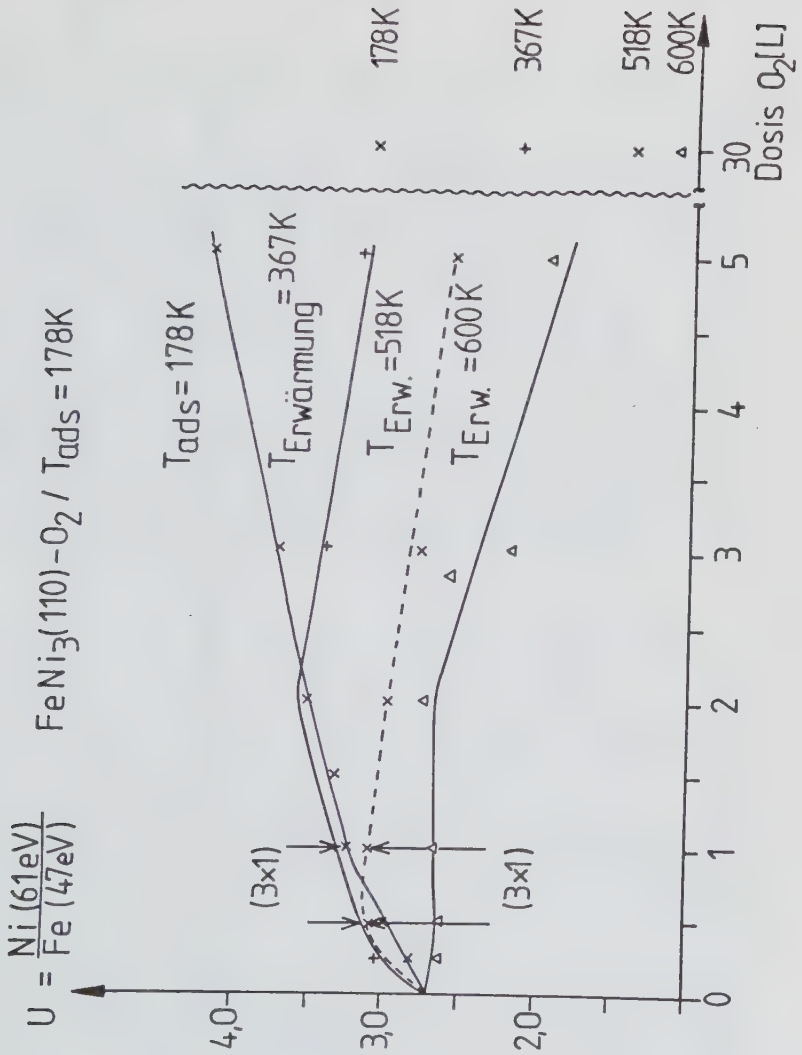


Abb. 5.53. Das Größenverhältnis  $u$  der niederenergetischen Augersignale nach Sauerstoffadsorption auf  $\text{FeNi}_3(110)$ -Oberflächen bei 178 K und anschließender Erwärmung auf verschiedene Temperaturen

Nach Erwärmung auf 600 K liegt bei keiner Bedeckung Nickelanreicherung gegenüber der reinen Oberfläche vor, nach Erwärmung auf diese Temperatur konnte auch nie eine (3 x 1) Adsorbatstruktur des Sauerstoffs beobachtet werden.

Oberhalb einer Bedeckung von 0,3 ML und Erwärmung auf 518 oder 600 K liegen Eisenoxidinseln vor, Nickeloxidinseln dagegen sicher nicht mehr, wie aus der Form der Augersignale des Nickels bei 61 bzw. des Eisens bei 47 eV folgt, vergleiche Abb. 5.52. und Abb. 5.54. Oberhalb  $\theta \approx 1,2$  ML und nach Erwärmung oberhalb 600 K tritt eine (2 x 1) Überstruktur im Leedbild auf, die möglicherweise der (2 x 1) Adsorbatstruktur auf Ni (110) entspricht. Da bei dieser Bedeckung auch Eisenoxid vorliegt, kann dies als weiterer Hinweis gelten, daß Sauerstoff auf  $\text{FeNi}_3$  (110) eine Inselbildung der Nickel und Eisentome fördert. Sauerstoff kann also zwischen Fe und Ni Atome in der Oberfläche unterscheiden.

Bei Adsorptionstemperaturen oberhalb 300 K unterscheidet sich die Adsorptionskinetik des Sauerstoffes auf  $\text{FeNi}_3$  (110) oberhalb  $\theta \approx 0,4$  ML vollkommen von der auf Ni (110) oder von der auf  $\text{FeNi}_3$  (110) bei 178 K, siehe Abb. 5.55. Nur nach kleinen Dosen, bis zu 2 L, wenn die (3 x 1) auftritt und Nickelanreicherung erfolgt ist die Rate ähnlich wie bei Ni (110) oder  $\text{FeNi}_3$  (110) bei 178 K. Bei weiterer Sauerstoffzugabe konnten eine Reihe komplizierter Leedstrukturen beobachtet werden, die mit der Bildung von Eisenoxid verknüpft sind. Da jetzt oberhalb  $\theta \approx 0,4$  ML Eisenoxid und nicht Nickeloxid wie bei 178 K vorliegt, ändert sich wahrscheinlich deswegen die Adsorptionsrate gegenüber Ni (110) oder  $\text{FeNi}_3$  (110) bei 178 K deutlich. Erst nach 600 L wird die Sättigungsbedeckung von 2 ML erreicht. Bei Sättigung lag Eisenanreicherung gegenüber der reinen Oberfläche vor, nämlich ungefähr 2 Ni auf 1 Fe wie aus dem niederenergetischen Augerverhältnis hervorgeht, ( $u \approx 1,5$ ).

Die beobachtete Abhängigkeit der Eisen- und Nickeloxidbildung von der Temperatur stimmt mit den Ergebnissen von Hor-

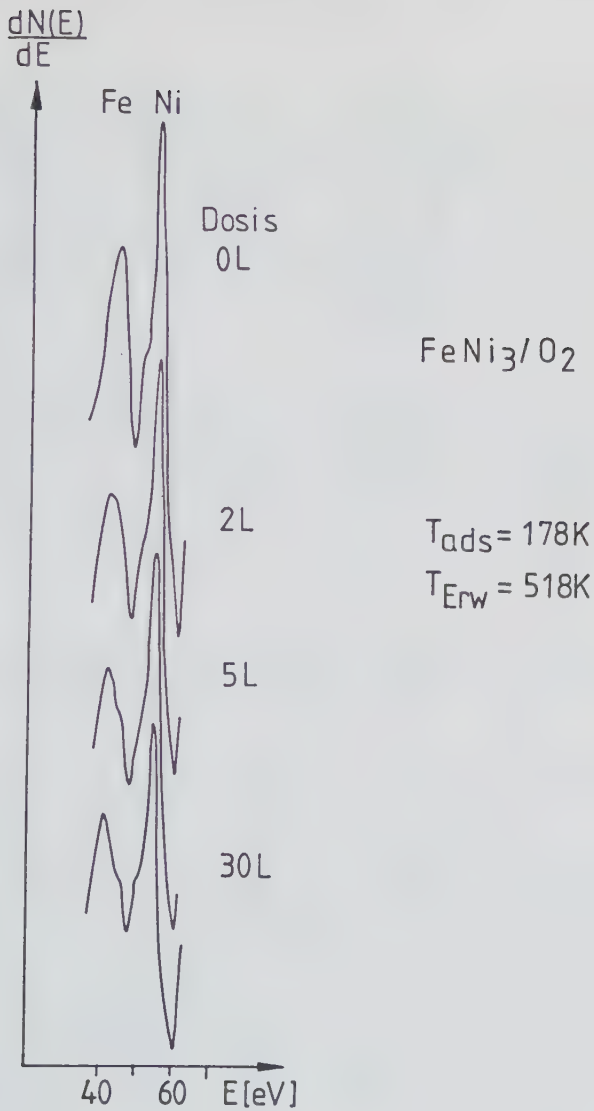


Abb. 5.54. Die niederenergetischen Augersignale von Fe bei 47 eV und von Ni bei 61 eV nach verschiedenen Sauerstoffdosen bei 178 K und anschließender Erwärmung auf 518 K

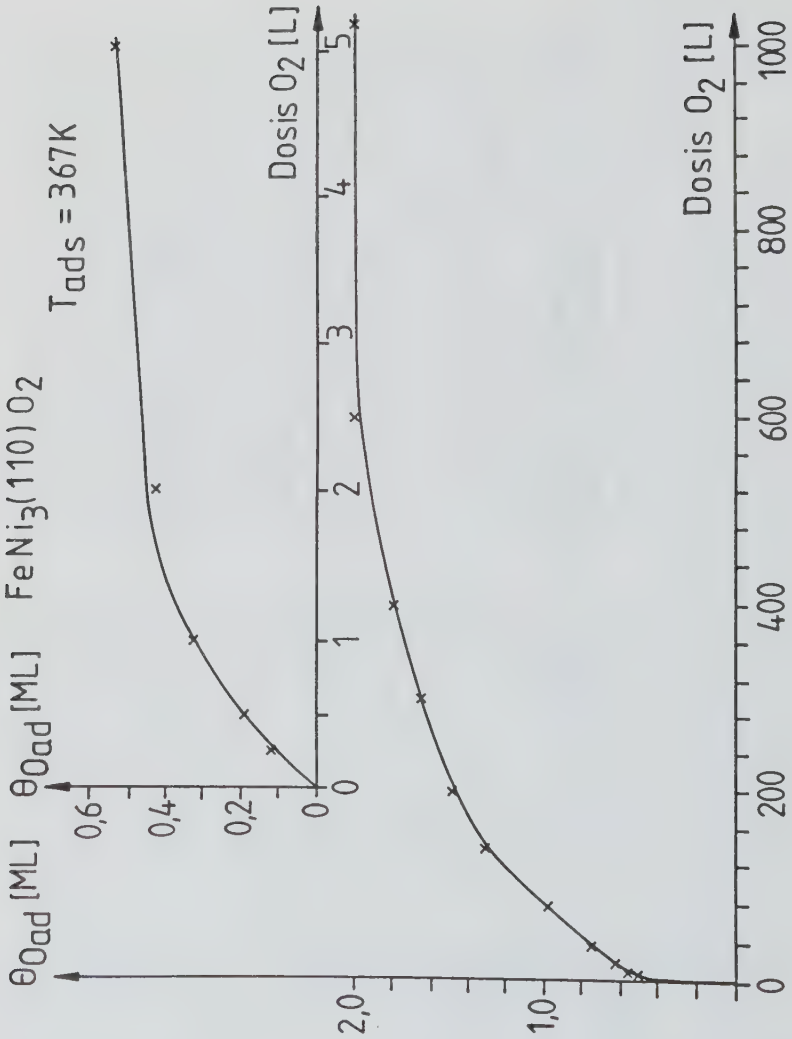


Abb. 5.55. Die Sauerstoffbedeckung auf einer  $\text{FeNi}_3(110)$ -Oberfläche als Funktion der  $\text{O}_2$  Dosis bei  $T_{\text{ads}} = 367\text{ K}$

gan und King (165) überein. Demnach ist die Bildung von Nickeloxid auf Nickelfolien um so schneller, je niedriger die Temperatur ist, die Bildung von Eisenoxiden ist dagegen auf Eisenfolien thermisch aktiviert. Untersuchungen auf Einkristalloberflächen bestätigen dies (163, 164, 165). So ist verständlich, daß auf  $\text{FeNi}_3$  (110)  $\text{NiO}$  bei 178 K entstehen kann, obwohl die Bildungsenthalpien der Eisenoxide größer sind.

Auf  $\text{FeNi}_3$  scheint die Bindung des Sauerstoffs am Ni gegenüber der am Fe energetisch bevorzugt. So bildet sich auch auf  $\text{FeNi}_3$  (100) (153) bzw. auf  $\text{FeNi}_3$  (111) (142) dieselbe Adsorbatstruktur des chemisorbierten Sauerstoffs wie auf Ni (100) bzw. Ni (111) aus.

#### 5.5.2. Adsorption und Zerfall von $\text{NH}_3$ auf vorbelegten $\text{FeNi}_3$ (110)-Oberflächen

Ein Einfluß des vorbelegten Sauerstoffs auf die Desorption des molekular adsorbierten  $\text{NH}_3$  konnte nicht beobachtet werden. Allerdings erhöhte vorbelegten Sauerstoff auf  $\text{FeNi}_3$  (110) wie auf Ni (110) die Zerfallsrate von  $\text{NH}_3$ . Die gebildete Menge der Zerfallsprodukte nach einem Angebot von 10 L  $\text{NH}_3$  wurde für verschiedene Adsorptionstemperaturen in Abhängigkeit von der präadsorbierten Sauerstoffmenge auf  $\text{FeNi}_3$  (110) untersucht.

Je nach der vorbelegten Sauerstoffmenge konnte man nach Belegung mit 10 L  $\text{NH}_3$  bei 178 K und anschließender Erwärmung verschiedene Mengen an  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  ( $x = 1, 2$ ) und  $\text{N}_{\text{ad}}$  mit Hilfe der Wasserstoffmenge aus dem  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  Desorptionssignal und der adsorbierten Stickstoffmenge bei 520 K nachweisen, siehe Abb. 5.56.  $\text{NH}_{\text{ad}}$  entsteht wahrscheinlich auf vorbelegten Oberflächen (mit  $\theta = 0,5 \text{ ML } \text{O}_{\text{ad}}$ ) wie auf Ni (110)

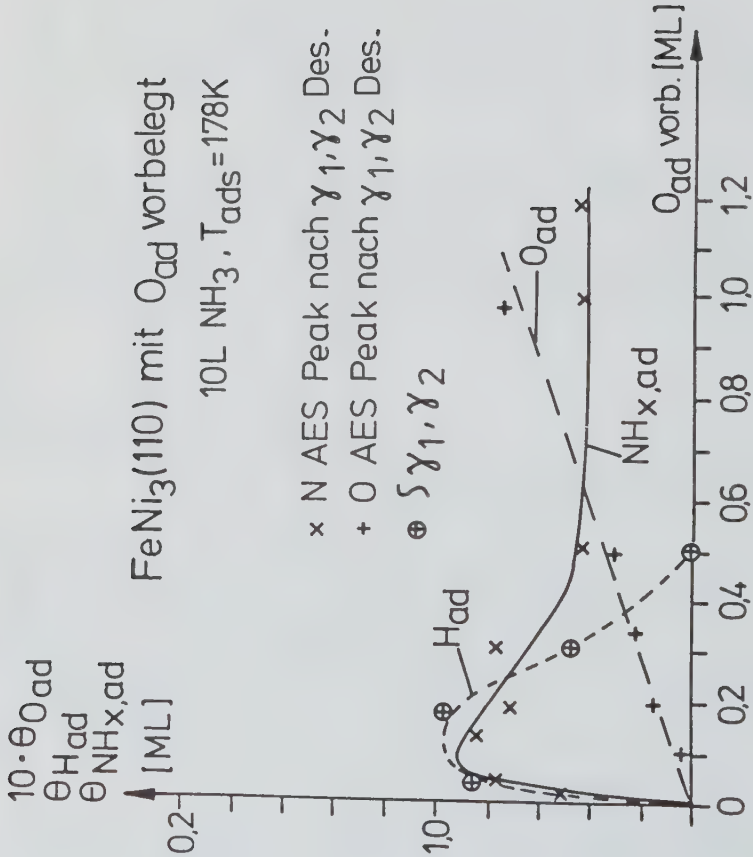


Abb. 5.56. NH<sub>x,ad</sub> (x = 0, 1, 2) Konzentration auf einer FeNi<sub>3</sub> (110)-Oberfläche nach Angebot von 10 L NH<sub>3</sub> bei 178 K in Abhängigkeit von der vorbelegten Sauerstoffmenge

erst bei Erwärmung durch den Zerfall von  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$ , da das Größenverhältnis der  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  Signale zueinander ähnlich wie bei  $\text{FeNi}_3$  (110) oder Ni (110) ist, vgl. Abschnitt 4.5.3., wenn  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  vorliegt.

Die größte Gesamtmenge an Zerfallsprodukten  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  ( $x = 0, 2$ ) nach Zugabe von 10 L  $\text{NH}_3$  bei 178 K entstand bei einer vorbelegten Sauerstoffmenge von ungefähr 0,1 ML. Auch bei höheren Adsorptionstemperaturen verläuft der Zusammenhang zwischen der Gesamtmenge der Zerfallsprodukte und der vorbelegten Sauerstoffmenge ähnlich, siehe Abb. 5.56. und 5.57. Auf Ni (110) trat ein Maximum für die Gesamtmenge an  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  ( $x = 0, 1, 2$ ) bei einer vorbelegten Sauerstoffmenge von ungefähr 0,18 ML auf. Dieses Maximum war je nach Adsorptionstemperatur auf einer mit 0,18 ML  $\text{O}_{\text{ad}}$  vorbelegten Ni (110) Oberfläche ungefähr zwei- bis dreimal so groß wie auf der mit 0,1 ML  $\text{O}_{\text{ad}}$  vorbelegten  $\text{FeNi}_3$  (110)-Oberfläche.

Auf mit 0,1 ML Sauerstoff vorbelegten Ni (110)- und  $\text{FeNi}_3$  (110)-Oberflächen lagen nach Zugabe von 10 L  $\text{NH}_3$  bei 178 K bzw. 367 K jeweils ungefähr dieselben Gesamtmengen an  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  vor, nämlich 0,08 bzw. 0,15 ML. Nach Zugabe bei 518 K bzw. 600 K blieb die Gesamtmenge an  $\text{N}_{\text{ad}}$  auf der mit 0,1 ML  $\text{O}_{\text{ad}}$  vorbelegten  $\text{FeNi}_3$  (110)-Oberfläche gegenüber der entsprechenden, vorbelegten Ni (110)-Oberfläche zurück, nämlich nur 0,08 ML gegenüber 0,26 ML bzw. 0,13 ML gegenüber 0,22 ML.

Vermutlich entsteht nach Zugabe von 10 L  $\text{NH}_3$  auf vorbelegten  $\text{FeNi}_3$  (110)-Oberflächen eine größere Gesamtmenge an Zerfallsprodukten als auf der sauerstofffreien  $\text{FeNi}_3$  (110)-Oberfläche, weil  $\text{NH}_{3,\text{ad}}$  teilweise direkt mit  $\text{O}_{\text{ad}}$  reagiert. Ein Rückgang der vorbelegten Sauerstoffmenge spricht für diesen Mechanismus, siehe Gleichung 92, 93.

Da das Maximum der Gesamtmenge auf den vorbelegten  $\text{FeNi}_3$  (110)-Oberflächen nach Zugabe von 10 L  $\text{NH}_3$  bei allen Adsorptionstemperaturen kleiner als auf den vorbelegten Ni (110)-Oberflächen ist, wäre denkbar, daß  $\text{NH}_{3,\text{ad}}$  auf  $\text{FeNi}_3$  (110)-

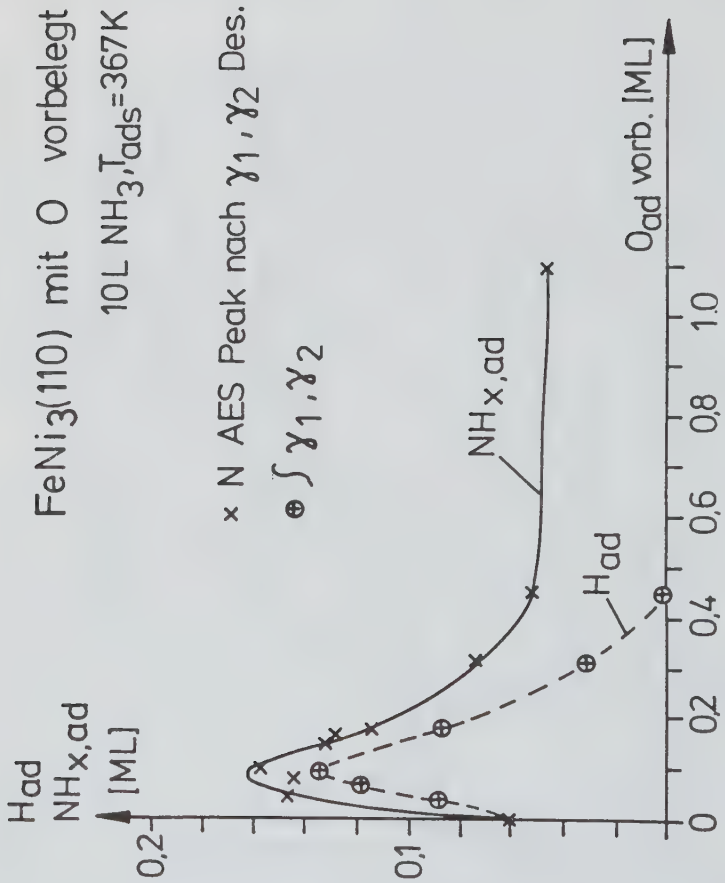


Abb. 5.57.  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  ( $x = 0, 1, 2$ ) Konzentration auf einer  $\text{FeNi}_3(110)$ -Oberfläche nach Angebot von 10 L  $\text{NH}_3$  bei 367 K in Abhängigkeit von der vorbelegten Sauerstoffmenge



mit einem benachbarten adsorbierten Sauerstoff nur direkt reagiert, wenn er einen entsprechenden Adsorptionsplatz wie auf Ni (110) besetzt.

Bei niedrigeren Temperaturen und geringen Bedeckungen adsorbiert Sauerstoff auf  $\text{FeNi}_3$  (110) möglicherweise überwiegend auf entsprechenden Plätzen wie auf Ni (110). Das Entstehen der (3 x 1) Adsorbatstruktur, dieselbe Adsorptionskinetik wie auf Ni (110) und eine Nickelanreicherung sprechen dafür. So wäre verständlich, daß unter diesen Bedingungen die gleiche Menge von  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  auf Ni (110) und  $\text{FeNi}_3$  (110) entsteht. Bei Erhöhung der vorbelegten Sauerstoffmenge auf 0,18 ML nimmt auf  $\text{FeNi}_3$  (110) die Anzahl der Adsorptionsplätze für  $\text{NH}_{3,\text{ad}}$  auf denen es mit  $\text{O}_{\text{ad}}$  reagieren kann, nicht weiter zu, anders als auf Ni (110). Falls die vorbelegte Sauerstoffmenge 0,1 ML beträgt und die Adsorptionstemperatur für  $\text{NH}_3$  auf 518 bzw. 600 K erhöht wird bleibt diese Anzahl der günstigen Adsorptionsplätze für den  $\text{NH}_3$  Zerfall auf  $\text{FeNi}_3$  (110) gegenüber der auf Ni (110) ebenfalls zurück.

In beiden Fällen kann angenommen werden, daß jetzt Sauerstoff auf  $\text{FeNi}_3$  (110) auch andere Adsorptionsplätze als auf Ni (110) besetzt, auf denen keine Reaktion mit  $\text{NH}_{3,\text{ad}}$  mehr möglich ist.  $\text{NH}_3$  kann offensichtlich zwischen  $\text{O}_{\text{ad}}$  auf Ni- und Fe-Plätzen unterscheiden, vgl. Abschnitt 1 (individual surface atom approach).

Wegen des Vergleichs mit der mit 0,18 ML Sauerstoff vorbelegten Ni (110) Oberfläche wurde die Abhängigkeit der Gesamtmenge  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  von der  $\text{NH}_3$  Dosis bei verschiedenen Adsorptionstemperaturen ebenfalls für die mit 0,18 ML Sauerstoff vorbelegte  $\text{FeNi}_3$  (110)-Oberfläche untersucht, obwohl eine etwas größere Gesamtmenge nach einer Dosis von 10 L  $\text{NH}_3$  für die mit 0,1 ML Sauerstoff vorbelegte  $\text{FeNi}_3$  (110)-Oberfläche beobachtet wurde.

In Abb. 5.58. wird die Gesamtmenge der Zerfallsprodukte auf dieser vorbelegten  $\text{FeNi}_3$  (110)- und der entsprechenden vorbelegten Ni (110)-Oberfläche nach  $\text{NH}_3$  Zugabe bei 178 K mit-

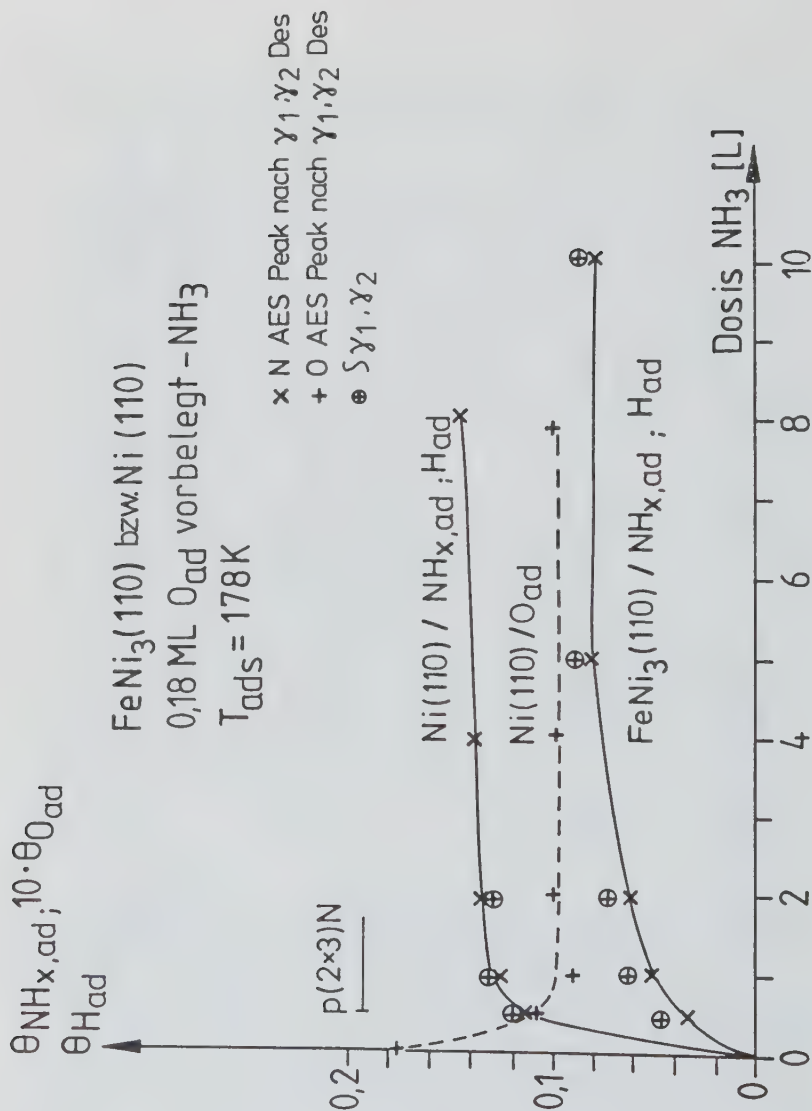


Abb. 5.58. Vergleich zwischen der Produktmenge  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  ( $x = 0, 2$ ) auf  $\text{Ni}(110)$ - und  $\text{FeNi}_3(110)$ -Oberflächen nach  $\text{NH}_3$  Angebot bei 178 K

einander verglichen. Der reaktive Haftkoeffizient beträgt bis zu einer Dosis von 1 L  $\text{NH}_3$  auf der vorbelegten  $\text{FeNi}_3$  (110)-Oberfläche nur 0,13, auf der vorbelegten Ni (110)-Oberfläche ist er dagegen so groß wie der Haftkoeffizient des  $\text{NH}_3$  auf Ni (110), ungefähr 0,25.

Nach einer  $\text{NH}_3$  Zugabe von 2 L ist auf der vorbelegten Ni (110)-Oberfläche Sättigung von  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  erreicht, d.h.  $r = 0$ . Die Bedeckung beträgt ungefähr 0,14 ML.

Auf der vorbelegten  $\text{FeNi}_3$  (110) sinkt  $r$  erst nach einer Zugabe von 5 L auf null ab, die  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  Sättigungsbdeckung konnte zu ungefähr 0,08 ML abgeschätzt werden.

Dieser Vergleich der Gesamtmengen und der reaktiven Haftkoeffizienten unterstützt die Annahme, daß  $\text{NH}_{3,\text{ad}}$  auf  $\text{FeNi}_3$  (110) nur zerfällt, wenn  $\text{O}_{\text{ad}}$  wie auf Ni (110) adsorbiert vorliegt.

Bei einer Adsorptionstemperatur von 367 K ist  $r$  für  $\text{NH}_3$  auf dieser vorbelegten  $\text{FeNi}_3$  (110) Oberfläche bis zu einer Dosis von 1 L ähnlich groß wie bei 178 K, siehe Abb. 5.59. Nach einem  $\text{NH}_3$  Angebot oberhalb von 1 L sinkt  $r$  auf so kleine Werte wie auf der sauerstofffreien Oberfläche ab.

Beträgt die Adsorptionstemperatur für  $\text{NH}_3$  440 bzw. 518 K ist  $r$  bis zu einer Dosis von 10 L ungefähr 0,02, also nur 3 bzw. 10 mal so groß wie auf der sauerstofffreien Oberfläche. Auf der entsprechenden vorbelegten Ni (110)-Oberfläche konnte  $r$  dagegen für kleine  $\text{NH}_3$  Dosen zu 0,25 abgeschätzt werden.  $r$  für  $\text{NH}_3$  auf dieser vorbelegten  $\text{FeNi}_3$  (110)-Oberfläche sinkt also mit der Adsorptionstemperatur ab.

Dies stimmt mit der Annahme überein, daß Sauerstoff auf  $\text{FeNi}_3$  (110) mit steigender Temperatur immer weniger ähnliche Adsorptionsplätze wie auf Ni (110) besetzt und deswegen die Reaktion von  $\text{NH}_{3,\text{ad}}$  mit  $\text{O}_{\text{ad}}$  immer seltener eintreten kann.

Für  $\text{NH}_3$  auf der mit 0,18 ML  $\text{O}_{\text{ad}}$  vorbelegten Ni (110)-Oberfläche sank  $r$  nach einer Dosis von 5 L  $\text{NH}_3$  bei 600 K nicht auf Werte um 0,02 oder null ab, wie bei den übrigen Temperaturen, sondern stieg wieder an.

Auch die Zerfallsmenge lag mit 0,36 ML  $N_{ad}$  nach Sättigung deutlich höher als bei den übrigen Temperaturen, siehe Abb. 4.46. Möglicherweise ist dafür die größere Beweglichkeit der adsorbierten Sauerstoff- und Stickstoffatome bei dieser Temperatur verantwortlich. So wurden vielleicht während der  $NH_3$  Zugabe bei 600 K neue Adsorptionsplätze für  $NH_3$  geschaffen auf denen  $NH_{3,ad}$  mit  $O_{ad}$  direkt reagieren konnte, während bei niedrigeren Temperaturen nur eine konstante Anzahl von Plätzen für die Reaktion von  $NH_{3,ad}$  mit  $O_{ad}$  zur Verfügung stand.

Diese Überlegungen könnten auch für den  $NH_3$  Zerfall bei 600 K auf der mit 0,18 ML  $O_{ad}$  vorbelegten  $FeNi_3$  (110)-Oberfläche gelten.  $r$  bei Beginn der  $NH_3$  Zugabe ist zwar kleiner als bei 178 oder 367 K, bleibt aber oberhalb einer Dosis von 1 L bis zu einer Dosis von 20 L deutlich größer. Mit ungefähr 0,02 ist  $r$  20mal so groß wie auf der nicht vorbelegten Oberfläche, siehe Abb. 5.59.

Nicht entscheidend für  $r$  bei 600 K scheint die höhere Eisenkonzentration zu sein, die nach Erwärmung auf 600 K gegenüber nach Erwärmung auf niedrigeren Temperaturen vorliegt, siehe Abb. 5.53. Der Wert von  $r$  auf der mit 0,18 ML  $O_{ad}$  vorbelegten Oberfläche wird unterhalb 518 K zwar davon beeinflusst, ob die vorbelegte Oberfläche bei 600 K getempert wurde oder nicht, aber er ist z.B. bei 367 bzw. 518 K oberhalb einer Dosis von 1 L nur noch halb so groß wie bei 600 K. Falls für den  $NH_3$  Zerfall die Wechselwirkung mit Fe und nicht die Reaktion mit  $O_{ad}$  verantwortlich wäre, sollte die Zerfallsrate mit der Temperatur nicht absinken.

Für das Auftreten der  $p$  (2 x 3) N Adsorbatstruktur gelten auf den vorbelegten  $FeNi_3$  (110)-Oberflächen ähnliche Bedingungen wie auf vorbelegten Ni (110)-Oberflächen. Die adsorbierte Stickstoffmenge muß mindestens 0,07 ML betragen, und die noch vorhandene Sauerstoffmenge darf nicht mehr als dreimal so groß wie die Stickstoffmenge sein, wenn bei 540 K

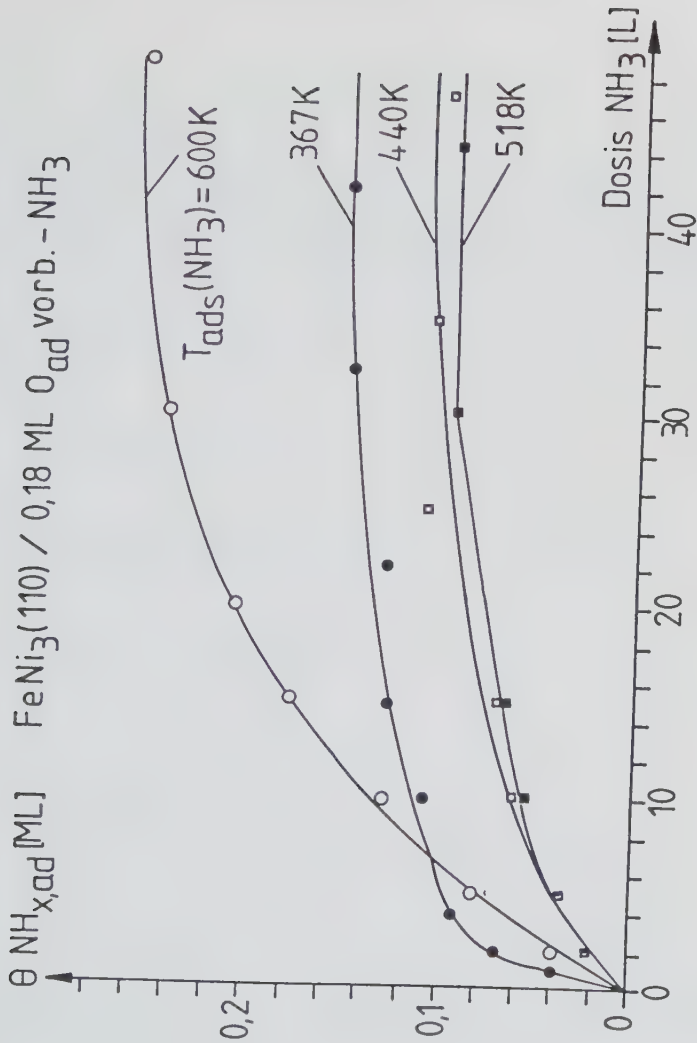


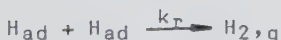
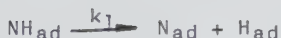
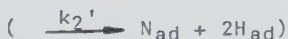
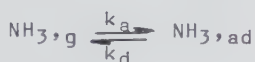
Abb. 5.59. Zerfallsproduktmenge  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  ( $x = 0, 1, 2$ ) auf mit 0,18 ML Sauerstoff vorbelegten  $\text{FeNi}_3(110)$ -Oberflächen in Abhängigkeit von der  $\text{NH}_3$  Dosis bei verschiedenen Temperaturen

die p (2 x 3) Adsorbatstruktur des Stickstoffs entstehen soll.

Kleine Sauerstoffbedeckungen bis zu 0,2 ML beeinflussen die Stickstoffdesorption von FeNi<sub>3</sub> (110) kaum, bei Sauerstoffbedeckungen oberhalb 0,4 ML entstehen wie auf Ni (110) zwei Desorptionszustände des Stickstoffs.

## 6. Zusammenfassung

Sowohl auf der Ni (110)- als auch auf der FeNi<sub>3</sub> (110)-Oberfläche konnten verschiedene Folgeprodukte des NH<sub>3</sub> Zerfalls nachgewiesen werden, wenn NH<sub>3</sub> bei Temperaturen oberhalb von ungefähr 300 K angeboten wurde. Die Ergebnisse der thermischen Desorptions-, der Augerspektroskopie, der  $\Delta\phi$  Messung und der Leed Untersuchungen lassen sich nach folgendem Reaktionsmechanismus erklären.



Alle NH<sub>x</sub>,ad (x = 0, 1, 2, 3) Oberflächenspezies konnten auf der Ni (110)-Oberfläche durch HREELS Untersuchungen in (78) direkt identifiziert werden.

Der geringe Wert des reaktiven Haftkoeffizienten r für NH<sub>3</sub> auf der Ni (110)- bzw. FeNi<sub>3</sub> (110)-Oberfläche, (r < 1 · 10<sup>-2</sup> bzw. r < 2 · 10<sup>-2</sup>), kann durch Abschätzung der Geschwindigkeitskonstanten der NH<sub>3</sub> Desorption und des NH<sub>3</sub>,ad Zerfalls veranschaulicht werden.

Die absolute Bedeckung an  $\text{NH}_3$  auf der Ni (110)- bzw.  $\text{FeNi}_3$  (110)-Oberfläche beträgt nach Sättigung bei  $T = 140 \text{ K}$  und bei einem Restgasdruck von  $p = 2 \cdot 10^{-9} \text{ torr}$   $0,35 \text{ ML} \pm 10 \%$  bzw.  $0,4 \text{ ML} \pm 10 \%$ .

Mehrschichtenadsorption erfolgt nur bei hohen  $\text{NH}_3$  Drücken, nämlich oberhalb  $p_{\text{NH}_3} > 1 \cdot 10^{-8} \text{ torr}$ , bzw. oberhalb  $p_{\text{NH}_3} > 5 \cdot 10^{-8} \text{ torr}$ . Der Haftkoeffizient  $s$  für  $\text{NH}_3$  auf der Ni (110)-Oberfläche bleibt fast bis zur Sättigung konstant, er beträgt ungefähr 0,2 bis 0,25,  $s$  für  $\text{NH}_3$  auf der  $\text{FeNi}_3$  (110)-Oberfläche ist ähnlich groß.

Nach Sättigung bei 140 K setzt die  $\text{NH}_3$  Desorption von der Ni (110) bzw.  $\text{FeNi}_3$  (110) Oberfläche bei Erwärmung sofort ein und ist erst bei ungefähr 360 K beendet. Aus dem Verlauf von  $\Delta\phi$  oder von  $p_{\text{NH}_3}$  während der Desorption wurde nach dem Verfahren in (55) die Adsorptionsenergie von  $\text{NH}_3$  in Abhängigkeit von der Bedeckung abgeschätzt. Auf der Ni (110)- bzw.  $\text{FeNi}_3$  (110)-Oberfläche sinkt die Adsorptionsenergie mit wachsender  $\text{NH}_3$ -Bedeckung von jeweils  $\approx 20 \text{ kcal/Mol}$  bis zur Sättigung auf  $\approx 8$  bzw.  $\approx 11 \text{ kcal/Mol}$  ab.

Wegen der Reversibilität der  $\text{NH}_3$  Adsorption bei Temperaturen unterhalb von etwa 300 K kann die Adsorptionsenergie,  $E_{\text{iso}}$ , in Abhängigkeit von der Bedeckung durch die Messung von Isothermen nach Clausius-Clapeyron abgeschätzt werden.  $E_{\text{iso}}(\theta)$  für  $\text{NH}_3$  auf der Ni (110)-Oberfläche stimmt mit der Adsorptionsenergie überein, die sich aus der Auswertung der  $\text{NH}_3$  Desorption ergibt. Bei der  $\text{FeNi}_3$  (110)-Oberfläche trifft dies nicht zu.

Da von einer mit  $\text{NH}_3$  belegten Ni (110)- bzw.  $\text{FeNi}_3$  (110)-Oberfläche  $\text{NH}_3$  molekular desorbiert, ohne zu zerfallen, gilt:  $k_d \gg k_3$ . Deshalb folgt für den reaktiven Haftkoeffizienten  $r$  auf beiden Oberflächen:

$$r = \frac{k_3}{k_d} \cdot s$$



Zur Abschätzung von  $k_3$  wurden nur die Daten benutzt, bei denen während des  $\text{NH}_3$  Angebotes die Stationärbedeckung sehr gering war, damit  $E_d$ , die Adsorptionsenergie des  $\text{NH}_3$ , konstant zu  $\approx 20$  kcal/Mol angenommen werden kann. Dies ist z.B. unter folgenden Adsorptionsbedingungen der Fall,  $T > 450$  K und  $p_{\text{NH}_3} \leq 1 \cdot 10^{-8}$  torr.

Zur weiteren Abgrenzung von  $k_3$  wurde noch zusätzlich folgende Information herangezogen. Nach Ammoniakzugabe oberhalb 380 K konnte auf beiden Oberflächen kein  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  mehr isoliert werden, unterhalb 380 K war es dagegen möglich. Somit gilt bei etwa 380 K:  $k_2 \approx k_3$ .

Die Frequenzfaktoren  $\nu_2$  bzw.  $\nu_1$  und die Aktivierungsenergien  $E_2$  bzw.  $E_1$  der Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  bzw.  $k_1$  können leicht aus dem Desorptionssignalen  $\gamma_1$  bzw.  $\gamma_2$  des Wasserstoffs der Zerfallsreaktionen  $\text{NH}_{2,\text{ad}} \xrightarrow{k_2} \text{NH}_{\text{ad}} + \text{H}_{\text{ad}}$  bzw.  $\text{NH}_{\text{ad}} \xrightarrow{k_1} \text{N}_{\text{ad}} + \text{H}_{\text{ad}}$  abgeschätzt werden, da oberhalb von 350 K die Desorption des Wasserstoffs nur durch die Geschwindigkeit des  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$  bzw.  $\text{NH}_{\text{ad}}$  Zerfalls bestimmt ist. Die Breite des Desorptionssignales  $\gamma_2$  und die Verschiebung der Desorptionsmaxima mit wachsender  $\text{NH}_{\text{ad}}$  Bedeckung legen nahe, daß der  $\text{NH}_{\text{ad}}$  Zerfall nach 2. Ordnung erfolgt.

Zusammengefaßt ergeben sich folgende Geschwindigkeitskonstanten,

$$k_x = \nu_x \exp \left( - \frac{E_x}{RT} \right)$$

$$(x = d, 3, 2, 1)$$

für kleine Stationärbedeckungen von Ammoniak auf Ni (110):

| x | $\nu_x \left[ \frac{1}{s} \right]$ | $E_x$ (kcal/Mol) |
|---|------------------------------------|------------------|
| d | $1 \cdot 10^{12}$                  | 20               |
| 3 | $1 \cdot 10^9$                     | 17,5             |
| 2 | $2 \cdot 10^{10}$                  | 20               |
| 1 | $2 \cdot 10^{-4} [NH_{ad}]$        | 22               |

Ähnliche Werte haben die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten auf FeNi<sub>3</sub> (110):

| x | $\nu_x \left[ \frac{1}{s} \right]$ | $E_x$ (kcal/Mol) |
|---|------------------------------------|------------------|
| d | $3 \cdot 10^{11}$                  | 20               |
| 3 | $5 \cdot 10^7$                     | 16               |
| 2 | $8 \cdot 10^9$                     | 20               |
| 1 | $1 \cdot 10^{-3} [NH_{ad}]$        | 22               |

Der kleine Haftkoeffizient  $r$  für NH<sub>3</sub> auf beiden Oberflächen kann auf die um Größenordnungen verschiedenen Frequenzfaktoren  $\nu_3$  und  $\nu_d$  zurückgeführt werden

$$r = \frac{\nu_3}{\nu_d} \cdot s \exp \left[ (E_d - E_3) / RT \right]$$

Nach Erwärmung auf Temperaturen über 520 K konnte nur noch  $N_{ad}$  auf der Ni (110)- bzw.  $FeNi_3$  (110)-Oberfläche als Folgeprodukt des  $NH_3$  Zerfalls nachgewiesen werden. Die Sättigungsbedeckung von Stickstoff auf der Ni (110)-Oberfläche beträgt 0,45 ML,  $\pm 10 \%$ , die von  $NH_{2,ad}$  dagegen nur 0,26 ML  $\pm 10 \%$ . Auf der  $FeNi_3$  (110) Oberfläche hingegen war sowohl für  $NH_{2,ad}$  als auch für  $N_{ad}$  bei  $\approx 0,25$  ML Sättigung erreicht.

Anders als auf Einkristalloberflächen von Eisen ergaben sich keine Hinweise dafür, daß der adsorbierte Stickstoff auf der Ni (110)- bzw.  $FeNi_3$  (110)-Oberfläche Oberflächennitrid bildet. Es besteht auch kein struktureller Zusammenhang zwischen den bekannten Nitriden des Nickels und der  $p(2 \times 3)$  Adsorbatstruktur des Stickstoffes, die auf beiden Oberflächen beobachtet wurde. Die Stickstoffdesorption von der Ni (110)- bzw.  $FeNi_3$  (110)-Oberfläche setzte oberhalb 700 bzw. 720 K ein, hingegen zerfällt  $Ni_3N$ , das stabiler als  $Ni_4N$  ist (113), bereits bei 563 K (114). Die Kinetik der Stickstoffdesorption läßt sich durch die Annahme starker attraktiver Wechselwirkungen der  $N_{ad}$  Teilchen erklären, wobei der Rekombinationsschritt  $N_{ad} + N_{ad} \rightarrow N_{2,g}$  geschwindigkeitsbestimmend ist.

Die Abschätzung der attraktiven Wechselwirkungen gelang durch die Ermittlung der formalen Desorptionsordnung  $y$ , die mit wachsender relativer Stickstoffbedeckung  $\theta_r$  von 2 auf null abnimmt. Mit folgenden kinetischen Parametern konnten die Desorptionssignale des Stickstoffes sehr gut erklärt werden:

$$-\frac{d\theta_r}{dt} = \theta_r^2 N_s \cdot v_2 \exp \left( -\frac{E_0 + W \theta_r}{RT} \right)$$

$\theta_r$  = relative Bedeckung, ( $\theta_r = 1 = 0,37$  ML  $N_{ad}$  auf Ni (110) bzw. 0,25 ML  $N_{ad}$  auf  $FeNi_3$  (110))

$-\frac{d\theta_r}{dt}$  = Abnahme der relativen Bedeckung

$\nu_2$  = Frequenzfaktor

$N_s$  = Zahl der Adsorptionsplätze

$E_0$  = Adsorptionswärme auf der reinen Oberfläche

$W$  = Wechselwirkungsenergie zwischen zwei adsorbierten Stickstoffatomen

für die Stickstoffdesorption von Ni (110):

$E_0 = 37 \text{ kcal/Mol}$

$W = 6,6 \text{ kcal/Mol}$

$N_s \cdot \nu_2 = 2,5 \cdot 10^{10} \text{ 1/s}$

für die Stickstoffdesorption von  $FeNi_3$  (110):

$E_0 = 39 \text{ kcal/Mol}$

$W = 3,6 \text{ kcal/Mol}$

$N_s \cdot \nu_2 = 2,5 \cdot 10^{10} \text{ 1/s}$

Wurde die Ni (110)- bzw.  $FeNi_3$  (110)-Oberfläche mit Sauerstoff vorbelegt, so konnte der Zerfall des Ammoniaks erheblich beeinflusst werden. Der reaktive Haftkoeffizient  $r$  von  $NH_3$  ist auf einer mit 0,18 ML Sauerstoff vorbelegten Ni

(110)-Oberfläche am größten, nämlich etwa 0,25. Er ist also ungefähr so groß wie der Haftkoeffizient  $s$  von  $\text{NH}_3$  auf dieser Oberfläche. Auf einer mit 0,18 ML Sauerstoff vorbelegten  $\text{FeNi}_3$  (110)-Oberfläche dagegen erreicht  $r$  nicht die Werte von  $s$ , nur 0,13 z.B. bei 367 K oder sogar nur 0,02 bei 518 K. Für den  $\text{NH}_3$  Zerfall auf mit Sauerstoff vorbelegten Oberflächen ist es offensichtlich von Bedeutung ob Sauerstoff auf Nickel- oder Eisenplätzen adsorbiert vorliegt.

$\text{NH}_{3,\text{ad}}$ ,  $\text{NH}_{2,\text{ad}}$ ,  $\text{NH}_{\text{ad}}$  und  $\text{N}_{\text{ad}}$  zeigen auf der sauerstofffreien Legierungsoberfläche ein ähnliches Verhalten wie auf der Ni (110)-Oberfläche. Die Ergebnisse lassen nicht den Schluß zu, daß für bestimmte Adsorbatteilchen  $\text{NH}_{x,\text{ad}}$  ( $x = 0, 1, 2, 3$ ) verschiedene Adsorptionsplätze, etwa Ni-artig oder Fe-artig auf der Legierungsoberfläche vorlägen, wie es für  $\text{O}_{\text{ad}}$  der Fall ist.

Auch die Wasserstoffdesorption von der  $\text{FeNi}_3$  (110)-Oberfläche weist auf einheitliche Adsorptionsplätze von  $\text{H}_{\text{ad}}$  hin. Wie auf den Ni (111)- und Ni (110)-Oberflächen wurden auf der  $\text{FeNi}_3$  (110)-Oberfläche nur zwei Desorptionzustände,  $\beta_1$  und  $\beta_2$ , des Wasserstoffs beobachtet und nicht drei wie auf der Ni (110)-Oberfläche. Dieser Unterschied erklärt sich dadurch, daß die  $\text{FeNi}_3$  (110)-Oberfläche im Gegensatz zur Ni (110)-Oberfläche bei Wasserstoffadsorption nicht rekonstruiert.

Trotz eines Ordnungs-Unordnungsübergangs der  $\text{FeNi}_3$  Legierung bei 776 K, wurden keine Hinweise auf eine Überstruktur der Oberfläche gefunden. So war das Verhalten der Legierungsoberfläche gegenüber allen untersuchten Oberflächenspezies von der Probenpräparation unabhängig. Verglichen mit dem Volumen wurde bei der reinen  $\text{FeNi}_3$  (110)-Oberfläche eine leichte Nickelanreicherung im Bereich der ersten beiden Schichten beobachtet,  $\text{Ni} : \text{Fe} = 3,6 : 1$  anstatt  $3 : 1$ . Dieses Verhältnis ergab sich auch für eine (111)-Oberfläche, die aus demselben Kristall geschnitten war. Die gleiche Zusammensetzung für die (111)- und (110)-Oberfläche ist nach

Marcus et al. (143) ein Hinweis, daß Fe- und Ni-Atome in der Legierungsoberfläche ungeordnet vorliegen.

$\text{NH}_{x,\text{ad}}$  ( $x = 0, 1, 2, 3$ ) rufen auf der  $\text{FeNi}_3$  (110)-Oberfläche kaum eine Erhöhung der Nickelanreicherung hervor. Dagegen tritt eine deutliche Nickelanreicherung auf, wenn durch Elektronenbeschuß von  $\text{NH}_{3,\text{ad}}$  eine höhere Bedeckung von  $\text{N}_{\text{ad}}$  als 0,25 ML erreicht wurde. So konnte kaum noch das niederenergetische Augersignal des Eisen bei 47 eV nachgewiesen werden, wenn eine Stickstoffbedeckung von ungefähr 1,8 ML vorlag.

7. Literaturverzeichnis

- 1) A. MITTASCH, "Advances in Catalysis", Vol. II, Academic Press, Inc., New York (1950)
- 2) L. AXELROD, Catal. Rev. - Sci. Eng. 23, 17 (1981)
- 3) C.A. VACINCI, "Synthesis of Ammonia", Macmillan (1971)
- 4) S. BRUNAUER, P.H. EMMETT, J. Am. Chem. Soc. 62, 1732 (1940)
- 5) P.H. EMMETT, S. BRUNAUER, J. Am. Chem. Soc. 59, 310 (1937)
- 6) V. SOLBAKKEN, A. SOLBAKKEN, P.H. EMMETT J. Catal. 15, 90 (1969)
- 7) R. KRABETZ, C. PETERS, Angew. Chemie 77, 333, (1965)
- 8) P.H. EMMETT, S. BRUNAUER, J. Am. Chem. Soc. 55, 1738 (1933)
- 9) P.H. EMMETT, S. BRUNAUER, J. Am. Chem. Soc. 56, 35 (1934)
- 10) A. OZAKI, H.S. TAYLOR, M. BOUDART, Proc. Roy. Soc. (London) A 258, 47 (1960)
- 11) A. NIELSEN, J. KJAER, B. HANSEN, J. Catal. 3, 68 (1964)
- 12) G. ERTL, Pure and Appl. Chem. 52, 2051 (1980)

- 13) M. BOUDART, in Physical Chemistry: An Advanced Treatise (H. Eyring, et al., eds.), Academic, New York (1975)
- 14) M. BOUDART, Catal. Rev.-Sci. Eng. 23, 1 (1981)
- 15) A. OZAKI, K. AIKA, in Catalysis: Science and Technology (J.R. Anderson, M. Boudart, eds., Springer Verlag, 1981) 1, 87 (1981)
- 16) G. ERTL, in Catalysis: Science and Technology (J.R. Anderson, M. Boudart, eds., Springer Verlag, 1981) 4, 210 (1981)
- 17) G. ERTL, J. Vac. Sci. Technol. A, 1, 1247 (1981)
- 18) M. GRUNZE, in The Chemical Physics of Surfaces and Heterogeneous Catalysis (P.W. Woodruff, D.A. King, eds., Elsevier, Amsterdam, 1982) 4, 143 (1982)
- 19) G. ERTL, N. THIELE, Appl. Surf. Sci. 3, 99 (1979)
- 20) G. ERTL, D. PRIGGE, R. SCHLÖGL, M. WEISS, J. Catal. 79, 359 (1983)
- 21) H. TOPSOE, J. A. DUMESIC, M. BOUDART, J. Catal. 28, 477 (1973)
- 22) G. ERTL, M. HUBER, S.B. LEE, Z. PAAL, M. WEISS, Appl. Surf. Sci. 8, 373 (1981)
- 23) F. BOSZO, G. ERTL, M. GRUNZE, M. WEISS, J. Catal. 49, 18 (1977)



- 24) F. BOSZO, G. ERTL, M. WEISS, J. Catal. 50, 519 (1977)
- 25) G. ERTL, M. WEISS, S.B. LEE, Chem. Phys. Lett. 60, 371 (1979)
- 26) G. ERTL, S.B. LEE, M. WEISS, Surf. Sci. 114, 527 (1982)
- 27) F. BOZSO, G. ERTL, M. GRUNZE, M. WEISS, Appl. Surf. Sci. 1, 103 (1977)
- 28) M. GRUNZE, F. BOZSO, G. ERTL, M. WEISS, Appl. Surf. Sci. 1, 241 (1978)
- 29) M. GRUNZE, Surf. Sci. 81, 217 (1979)
- 30) M. WEISS, G. ERTL, F. NITSCHKE, Appl. Surf. Sci. 2, 614 (1979)
- 31) H. DRECHSLER, H. HOINKES, H. KAARMANN, H. WILSCH, G. ERTL, M. WEISS, Appl. Surf. Sci. 3, 217 (1979)
- 32) M. GRUNZE, R.K. DRISCOLL, G.N. BURLAND, J.C.L. CORNISH, J. PRITCHARD, Surf. Sci. 89, 381 (1979)
- 33) V. PENKA, Dissertation LMU München (1985)
- 34) W.M.H. SACHTLER, R.A. van SANTEN, Appl. Surf. Sci. 3, 121 (1979)
- 35) W.M.H. SACHTLER, Catal. Rev. - Sci. Eng. 14, 193 (1976)
- 36) V. PONEC, Catal. Rev. - Sci. Eng. 11, (1975)

- 37) E. WOOD, J. Appl. Phys. 35, 1306 (1964)
- 38) P. J. ESTRUP, E.G. Mc RAE, Surf. Sci. 25 (1971)
- 39) G. ERTL, J. KÜPPERS, "Low Energy Electron and Surface Chemistry", Verlag Chemie (1973)
- 40) M.W. ROBERTS, C.S. Mc KEE, "Chemistry of the Metal Gas Interface", Oxford University Press (1978)
- 41) C.C. CANG, Surf. Sci. 25, 53 (1971)
- 42) A. BENNINGHOVEN, Appl. Phys. 1, 3 (1973)
- 43) P. AUGER, C.R. Acad. Sci. Paris 177, 169 (1925),  
180, 65 (1925)
- 44) P.A. REDHEAD, Vacuum 12, 203 (1962)  
P.A. REDHEAD, Trans. Faraday, Soc. 57, 641 (1961)
- 45) G. EHRLICH, Adv. Catalysis 14, 255 (1963)
- 46) D.A. KING, Surf. Sci. 47, 384 (1975)  
D.A. KING, Surf. Sci. 64, 43 (1977)
- 47) E. HABENSCHADEN, J. KÜPPERS, Surf. Sci. 138, L. 147 (1984)
- 48) C.M. CHAN, R. ARIS, W.H. WEINBERG, Appl. Surf. Sci. 1, 360 (1978)
- 49) L.D. SCHMIDT, Catal. Rev. - Sci. Eng. 9, 115 (1974)
- 50) R. CHEN, Surf. Sci. 43, 657 (1974)

- 51) D. EDWALDS, Jr., Surf. Sci. 54, 1 (1976)  
D. EDWALDS, Jr. Surf. Sci. 69, 301 (1977)
- 52) B.J. GARRISON, S.A. ADELMANN, J. Chem. Phys. 67, 2379  
(1977)
- 53) H. PFNÜR, P. FEULNER, H.A. ENGELHARDT, D. MENZEL,  
Chem. Phys. Lett. 59, 481 (1978)
- 54) A. REDONDO, Y. ZEIRI, J. LOW, W. GODDARD, J. Chem.  
Phys. 79, 6410 (1983)
- 55) F. CHEHAB, H. ERHART, W. KIRSTEIN, F. THIEME, J.  
Catal. 73, 288 (1982)
- 56) T.E. MADEY, C. BENNDORF, Surf. Sci. 152/153, 537  
(1985)
- 57) J.C. REVIÈRE, in Solid State Surface Science  
(M. Green ed) 1, M. Dekker, New York 1969
- 58) P.P. CRAIY, V. RADEKA, Rev. Sci. Instruments 41,  
258 (1969)
- 59) G. ERTL, D. KÜPPERS, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 75,  
1017 (1971)
- 60) T.E. MADEY, J.E. HOUSTON, J. Vac. Sci. Technol. 18,  
476 (1981)
- 61) F. NETZER, T.E. MADEY, Surf. Sci. 119, 422 (1982)
- 62) J. BOSZO, J.M. ARIAS, C.P. HANRAHAN, J.T. YATES, Jr.  
H. METIU, R. MARTIN, Surf. Sci. 138, 488  
(1984)

- 63) C.W. SEABURY, T.N. Rhodin, R.J. PURTELL, R.P. MERRILL, Surf. Sci. 93, 117 (1980)
- 64) M. GRUNZE, P.A. DOWBEN, C.R. BRUNDLE, Surf. Sci. 128, 311 (1983)
- 65) K. JACOBI, E.S. JENSEN, T.N. RHODIN, R.P. MERRILL, Surf. Sci. 108, 397 (1981)
- 66) M. GRUNZE, M. GOLZE, R.K. DRISCOLL, P.A. DOWBEN, J. Vac. Sci. Technol. 18, 611 (1981)
- 67) V. PENKA, K. CHRISTMANN, G. ERTL, Surf. Sci. 136, 307 (1984)
- 68) N.J. DI NARDO, E.W. PLUMMER, Surf. Sci. 150, 89 (1985)
- 69) T. ENGEL, K.H. RIEDER, Surf. Sci. 109, 140 (1981)
- 70) F. MEYER, J.J. VRAKKING, Surf. Sci. 33, 271 (1972)
- 71) Y. SAKISAKA, M. MIYAMURA, J. TAMAKI, M. NISHIJIMA, M. ONCHI, Surf. Sci. 93, 327 (1980)
- 72) E. ROMAN, R. RIWAN, Surf. Sci. 118, 682 (1982)
- 73) C. KLAUBER, M.D. ALVEY, J.T. YATES, Jr., Surf. Sci. 154, 139 (1985)
- 74) G.L. PRICE, B.A. SEXTON, B.B. BAKER, Surf. Sci. 60, 508 (1976)
- 75) G.L. PRICE, B.G. BAKER, Surf. Sci. 91, 571 (1980)
- 76) "Handbook of Auger Electron Spectroscopy", Physical Electronics Industries, Inc. (1976)

- 77) D. GRAY, Ed., AIP Handbook (Mc Gray-Hill, New York 1972), 4
- 78) K. WAGEMANN, Diplomarbeit LMU München (1985)
- 79) R.J. PURTELL, R.P. MERRILL, C.W. SEABURY, T.N. RHODIN, Phys. Rev. Letters 44, 1279 (1980)
- 80) G.B. FISHER, Chem. Phys. Letters 79, 452, 1981
- 81) CRC. Handbook of Physics and Chemistry (The Chemical Rubber Company, Cleveland, Ohio), 55<sup>th</sup>-Ed., (1974/75)
- 82) G.B. FISHER, G.E. MITCHELL, J. Electron Spect. and Rel. Phen. 29, 253 (1983)
- 83) W. WILF, P.T. DAWSON, Surf. Sci. 60, 561 (1976)
- 84) J.B. BENZIGER, R.E. PRESTON, Surf. Sci. 141, 567 (1984)
- 85) H.A. ENGELHARDT, D. MENZEL, Surf. Sci. 57, 591 (1976)
- 86) D. MENZEL, in "The Physical Basis of the Heterogeneous Catalysis", (R. Jaffee, R.D. Drauglis, eds., plenum New York, 1975), 437
- 87) M. BOWKER, M. BARTEAU, R.J. Madix, Surf. Sci. 92, 528 (1980)
- 88) M. BOWKER, Surf. Sci. 100, 472 (1980)
- 89) K. CHRISTMANN, G. ERTL, H. SHIMIZU, J. Catal. 61, 397 (1980)
- 90) J.R. ARTHUR, A.Y. CHO, Surf. Sci. 36, 641 (1973)

- 91) E. BAUER, F. BONCZEK, H. POPPA, G. TODD, Surf. Sci. 53, 87 (1975)
- 92) J.G. Mc CARTY, R.J. MADIX, Surf. Sci. 54, 210 (1976)
- 93) R.G. JONES, D.L. PERRY, Surf. Sci. 71, 59 (1978)
- 94) R.G. JONES, D.L. PERRY, Surf. Sci. 82, 540 (1979)
- 95) M. GOLZE, M. GRUNZE, Vacuum 31, 697 (1981)
- 96) J. LAPUJOLADE, K.S. NEIL, Surf. Sci. 35, 288 (1973)
- 97) K. KISHI, M.W. ROBERTS, Surf. Sci. 62, 252 (1977)
- 98) J.D. GAY, M. TEXTOR, R. MASON, Y. IWASAWA, Proc. Roy. Soc. (London) A 356, 25 (1977)
- 99) G. ERTL, M. HUBER, N. THIELE, Z. Naturforschung 34a, 30 (1979)
- 100) Y. MORIKAWA, H. OZAKI, J. Catal. 12, 145 (1968)
- 101) G. ERTL, M. GRUNZE, M. WEISS, J. Vac. Sci. Technol 13, 314 (1976)
- 102) P.A. EMMETT, K.S. LOVE, J. Amer. Chem. Soc. 55, 4043 (1933)
- 103) M. WEISS, Dissertation LMU, München 1979
- 104) K.H. JACK, Proc. Roy. Soc. (London) A 195, 34 (1948)
- 105) K.H. JACK, Proc. Roy. Soc. (London) A 208, 200 (1951)
- 106) D.G. LÖFFLER, L.D. SCHMIDT, J. Catal. 44, 244 (1976)

- 107) E. WINTER, J. Phy. Chem. B13, 401 (1931)
- 108) J.H. TRILLAT, L. TERTIAN, N. TERAQ, C. LECONTE,  
Bull. Soc. Chim. France 804 (1957)
- 109) J.J. TRILLAT, L. TERTIAN, C. LECONTE, C.R. Acad.  
Sci. 244, 596 (1957)
- 110) N. TERAQ, A. BERGHEZAN, J. Phys. Soc. Jpn. 14, 139  
(1959)
- 111) R. JUZA, W. SACHSSE, Z. anorg. allgem. Chem. 251,  
201 (1943)
- 112) H. CONRAD, G. ERTL, J. KÜPPERS, E. LATTA, Surf. Sci.  
50, 296 (1975)
- 113) A. BAIKER, M. MACIEJEWSKI, J. Chem. Soc. Faraday  
Trans. I, 80, 2331 (1984)
- 114) M. MATHIS, Bull. Soc. Chim. France 443 (1951)
- 115) D.E. PEEBLES, E.L. HARDEGREE, J.M. WHITE, Surf. Sci.  
148, 635 (1984)
- 116) Y. FAN, L. TU, Y. SUN, R. LI, K. KUO, Surf. Sci. 94,  
L 203 (1980)
- 117) R.E. KIRBY, C.S. Mc KEE, L.V. RENNY, Surf. Sci. 97,  
457 (1980)
- 118) G. ERTL, M. HUBER, J. CATAL. 61, 537 (1980)
- 119) C.H. KUNSMANN, J. Amer. Chec. Soc. 51, 688 (1928)  
C.H. Kunsmann, J. Amer. Chem. Soc. 50, 2100  
(1928)

- 120) S.R. LOGAN, C. KEMBALL, Trans. Faraday Soc. 56, 144  
(1960)
- 121) R. BRILL, Y. OHSUMI, Bull. Chem. Soc. Jpn. 39, 1678  
(1966)
- 122) K.H. RIEDER, Appl. Surf. Sci. 2, 74 (1978)
- 123) P.H. HOLLOWAY, J.B. HUDSON, Surf. Sci. 43, 123  
(1974)
- 124) D.F. MITCHELL, P.D. SEWELL, M. COHEN, Surf. Sci. 69,  
310 (1977)
- 125) J.A. van den BERG, L.K. VERHEIJ, D.G. ARMOUR, Surf.  
Sci. 91, 218 (1980)
- 126) C. BENNDORF, B. EGERT, C. NÜBL, H. SEIDEL, F. THIEME,  
Surf. Sci. 92, 636 (1980)
- 127) R.G. SMEENK, R.M. TROMP, J.F. van der VEEN, F.W.  
SARIS, Surf. Sci. 95, 156 (1980)
- 128) R.G. SMEENK, R.M. TROMP, F.W. SARIS, Surf. Sci. 107,  
429 (1981)
- 129) T. ENGEL, K.H. RIEDER, I.P. BATRA, Surf. Sci. 148,  
321 (1984)
- 130) J.E. DEMUTH, T.N. RHODIN, Surf. Sci. 42, 261 (1974)
- 131) P.R. NORTON, R.L. TAPPING, J.W. GOODALE, Surf. Sci.  
65, 13 (1977)
- 132) D. LACKEY, M. SURMAN, D.A. KING, Vacuum Technol.  
Appl. and Ion Physics 33, 867 (1983)



- 133) C.T. AU, M.W. ROBERTS, Chem. Phys. Letters 74, 472  
(1980)
- 134) F.P. NETZER, T.E. MADEY, Phys. Rev. Letters 47, 928  
(1981)
- 135) K. KUNIMORI, T. KAWAI, T. KONDOW, T. ONISHI, K.  
TAMARU, Surf. Sci. 59, 302 (1976)
- 136) M. GRUNZE, C.R. BRUNDLE, D. TOMANEK, Surf. Sci. 119,  
133 (1982)
- 137) C. BENDORF, C. NÖBL, T.E. MADEY, Surf. Sci. 138, 292  
(1984)
- 138) H. HANSEN, "Constitution of Binary Alloys", Mac Graw  
Hill Book Company (1958)  
R.P. ELLIOT, "Constitution of Binary Alloys", First  
Supplement, Mac Graw Hill Book Company (1965)  
F.A. SHUNK, "Constitution of Binary Alloys", Second  
Supplement, Mac Graw Hill Book Company (1969)
- 139) J.W. DRIJVER, F. van der WOUDE, Phys. Rev. B16, 993  
(1973)
- 140) J.W. CABLE, E.O. WOLLAN, Phys. Rev. B17, 2005 (1973)
- 141) J.K. van DEEN, F. van der WOUDE, Acta Met. 29, 1255  
(1981)
- 142) M. HÜTTINGER, Diplomarbeit, LMU München (1980)
- 143) P. MARCUS, A. TEISSIER, J. OUDAR, Surf. Sci. 129,  
432 (1983)
- 144) K. WANDEL, G. ERTL, J. Phys. F. (Metal Phys.), 6,  
1607 (1976)

- 145) J.C. HAMILTON, Phys. Rev. Letters 42, 989 (1979)
- 146) J.R. CHELIKOWSKY, Surf. Sci. 139, L 197 (1984)
- 147) L.Z. MEZEY, J. GIBER, Surf. Sci. 162, 514 (1985)
- 148) K. CHRISTMANN, O. SCHOBER, G. ERTL, M. NEUMANN, J. Chem. Phys. 60, 4528 (1974)
- 149) K. CHRISTMANN, Z. Naturforschung 34a, 22 (1979)
- 150) K. CHRISTMANN, R.J. BEHM, G. ERTL, M.H. van HOVE, W.H. WEINBERG, J. Chem. Phys. 70, 4168 (1979)
- 151) B. HELLSING, A. MÄLLO, Surf. Sci. 144, 336 (1984)
- 152) S.E. Greco, J.P. ROUX, G.M. BLAKELY, Surf. Sci. 120, 203 (1982)
- 153) C.R. BRUNDLE, E. SILVERMANN, R.J. MADIX, J. Vacuum Sci. Technol 16, 474 (1979)
- 154) E.M. SIEGBAHN, M. BLOMBERG, Chem. Phys. 87, 189 (1984)
- 155) E. MIYAZAKI, I. YASUMORI, Surf. Sci. 55, 747 (1976)
- 156) L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond, (Cornell Univ. Press. Ithaca N.Y., 1960).
- 157) C. LEYGRAF, G. HULTQUIST, S. EKElund, Surf. Sci. 46, 157 (1974)
- 158) C. LEYGRAF, G. HULTQUIST, S. EKElund, Surf. Sci. 51, 409 (1975)

- 159) C. LEYGRAF, G. HULTQUIST, Surf. Sci. 61, 60 (1976)
- 160) K. WANDELT, G. ERTL, Surf. Sci. 55, 403 (1976)
- 161) C. BENNDORF, G. KLATTE, F. THIEME, Surf. Sci. 135, 1  
(1983)
- 162) H. HAHN, A. KONRAD, Z. Anorg. Allg. Chemie 264, 181  
(1951)
- 163) G.W. SIMMONS, J. DWYER, Surf. Sci. 48, 373 (1975)
- 164) E.N. SICKAFUS, Phys. Rev. B7, 5105 (1973)
- 165) K.Y. YU, W.E. SPICER, J. LINDAU, P. PIANETTA, S.F.  
LIN, Surf. Sci. 57, 157 (1976)
- 166) A.M. HORGAN, D.A. KING, Surf. Sci. 23, 259 (1970)



## LEBENS LAUF

- 28.06.1955 geboren in Ingolstadt als Sohn des Werkmeisters Michael Hüttinger und der Buchhalterin Katharina Hüttinger, geb. Gulder
- 1961-1965 Pestalozzi-Volksschule in Ingolstadt
- 1965-1974 Besuch des Christoph-Scheiner-Gymnasiums in Ingolstadt
- Mai 1974 Abitur
- September 1974 Immatrikulation an der Ludwig -Maximilians-Universität München, Fachbereich Chemie
- April 1977 Diplomvorprüfung
- Juli 1979 Mündliche Diplomhauptprüfung an der Universität München
- 1979-1980 Diplomarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. J. Küppers am Institut für Physikalische Chemie der Universität München
- November 1980 Beginn der Arbeit zu einer Dissertation unter der Leitung von Prof. Dr. J. Küppers am Institut für Physikalische Chemie der Universität München





